

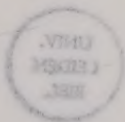
**Präparative und strukturelle Untersuchungen an
Hydrazino-Phosphinen und -Boranen**

Richard Ullmann

1975

Präparative und strukturelle Untersuchungen an
Hydrazino-Phosphinen und -Boranen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München



vorgelegt
von

Richard Ullmann

aus

München

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Heinrich Nöth
2. Doz. Dr. Alfred Schmidpeter

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 3. 1975

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1971
bis August 1974 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer möchte ich für die Unterstützung, sein stän-
diges Interesse und für viele Anregungen danken.

Inhaltsverzeichnis

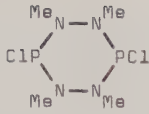
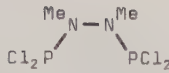
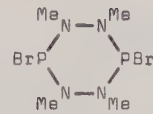
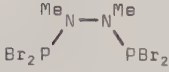
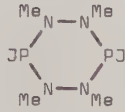
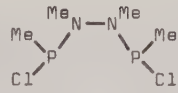
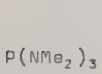
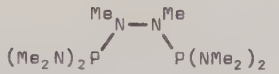
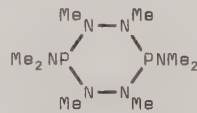
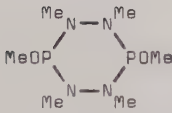
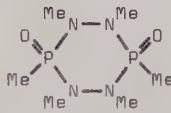
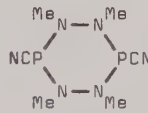
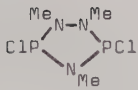
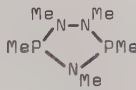
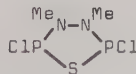
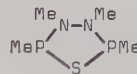
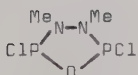
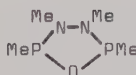
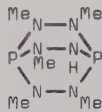
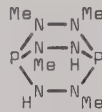
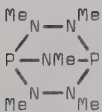
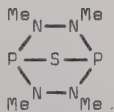
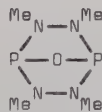
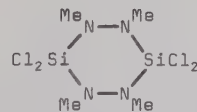
Einleitung und Aufgabenstellung	1
Beschreibung der Ergebnisse	
I. <u>Hexamethyl-2.3.5.6.7,8-hexaza-1.4-diphosphabicyclo[2.2.2]-</u> <u>octan</u>	4
1. Synthese	4
2. Spaltungsreaktionen mit Phosphor- und Siliziumhalogeniden	6
2.1.1 Phosphorhalogenidspaltung	6
2.1.2 Infrarotspektren der Abbauprodukte	10
2.1.3 Massenspektren	13
2.2 Siliziumtetrachloridspaltung	16
3. Addukte von $P(MeNNMe)_3P$	18
4. Uebergangsmetallkomplexe von $P(MeNNMe)_3P$	25
II. <u>P_2N_4-Sechsringsysteme</u>	30
1. $P(III)$ -Verbindungen	30
2. $P(V)$ -Verbindungen	36
III. <u>Offenkettige Diphosphanylhydrazine</u>	39
1. Darstellung und Reaktionen von Diphosphanylhydrazinen	40
2. Massenspektren	42
IV. <u>Fünfringsysteme</u>	44
1. Vorüberlegungen zur Stabilität	44
2. Triazadiphospholidine	46
2.1 1.2.4-Trimethyl-3.5-dichlor-1.2.4-triaza-3.5-diphos- pholidin	46
2.2 Pentamethyl-1.2.4-triaza-3.5-diphospholidin	47
3. Diazathiaphospholidine	49
3.1 3.5-Dichlor-1.2-dimethyl-1.2-diaza-4-thia-3.5-diphos- pholidin	49

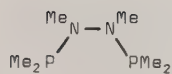
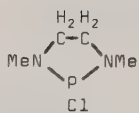
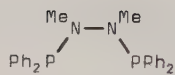
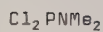
3.2 Tetramethyl-1,2-diaza-4-thia-3,5-diphospholidin	51
4. Oxazadiphospholidine	51
4.1 2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diphospholidin	51
4.2 Tetramethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diphospholidin	53
5. Massenspektren der Diphospholidine	54
6. Betrachtungen zur relativen Stabilität der Azadiphosphacyclopentan- und -cyclohexanderivate	58
V. <u>Bicyclische Hydrazinodiphosphine</u>	60
1. Hexazadiphosphabicyclo[2,2,2]octanderivate	60
1.1 Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaza-1,4-diphosphabicyclo[2,2,2]octan	61
1.2 Pentamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaza-1,4-diphosphabicyclo[2,2,2]octan	62
1.3 Tetramethyl-2,3,5,6,7,8-hexaza-1,4-diphosphabicyclo[2,2,2]octan	63
1.4 Versuch zur Darstellung eines "anorganischen Barrelans"	64
2. 1,4-Diphosphabicyclo[2,2,1]heptanderivate	64
3. Massenspektren der bicyclischen Hydrazinophosphine	67
VI. <u>Spektroskopische Untersuchungen</u>	71
1. Kernresonanzspektren	71
1.1 ^{14}N -Kernresonanz	71
1.2 ^{31}P -Kernresonanz	72
1.3 ^1H -Kernresonanz	81
2. Photoelektronenspektren	96
2.1 Phosphorverbindungen	96
2.2 Borverbindungen	100

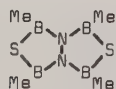
VII. <u>Röntgenstrukturuntersuchungen</u>	104
1. Struktur des Tris(2,2-dimethylhydrazino)borans	104
2. Struktur des 2.4.6.8-Tetramethyl-1.5-diaza-3.7-dithia-2.4.6.8-tetraborabicyclo[3.3.0]octans	111
3. Strukturuntersuchung an $B_2(NHNMe_2)_4$	117
4. Struktur des 1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-dichlor-1.2.4.5-tetraza-3.6-diphosphacyclohexans	119
Beschreibung der Versuche	126
I. Allgemeines	126
II. Physikalische Methoden	126
III. Ausgangsverbindungen	127
IV. Reaktionen des $P(MeNNMe)_3P$ mit Säurehalogeniden	128
V. Reaktionen des $P(MeNNMe)_3P$ mit Metallcarbonylen	132
VI. Derivate des 1.2.4.5-Tetramethyl-1.2.4.5-tetraza-3.6-diphosphacyclohexans	133
VII. Diphosphanylhydrazine	137
VIII. Monocyclische Fünfringsysteme	140
IX. Bicyclische Systeme	144
X. Strukturfaktortabellen	147
Zusammenfassung	153
Literaturverzeichnis	156

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und der numerierten Verbindungen

M	: Übergangsmetall
R	: organischer Rest
Me	: CH_3
Et	: C_2H_5
Ph	: C_6H_5
L	: Ligand
THF	: Tetrahydrofuran
RT	: Raumtemperatur
lsm.	: Lösungsmittel
HV	: Hochvakuum
TMS	: Tetramethylsilan
Fp.	: Schmelzpunkt
Z.	: Zersetzung
Sdp.	: Siedepunkt
Std.	: Stunden
Min.	: Minuten
IR	: Infrarot
w	: schwach
vw	: sehr schwach
s	: stark
vs	: sehr stark
sh	: Schulter
NMR	: Kernmagnetische Resonanz
δ	: chemische Verschiebung
Δ	: Änderung der chem. Verschiebung
ber.	: berechnete Prozentwerte
gef.	: gefundene Prozentwerte
Hal	: Halogen
Nd.	: Niederschlag

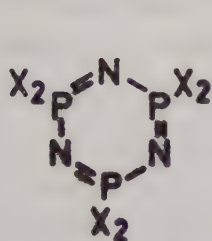
1234567891011121314151617181920212223242526


27

28

29

30

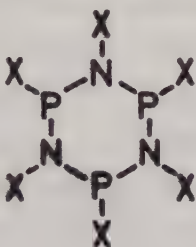
31

32

EINLEITUNG

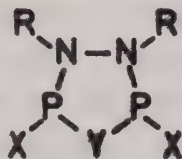
Die ersten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen wurden 1834 durch Umsetzung von Ammoniak mit Phosphorhalogeniden dargestellt ^{1,2)}. Die dabei entstandenen Phosphornitridchloride $(\text{PNCl}_2)_n$ waren die ersten Vertreter der heute außerordentlich umfangreichen Klasse der Phosphazene, von denen Sechsringsysteme (I) besonders eingehend untersucht wurden ^{3,4)}. Vergleichsweise gering ist demgegenüber die Zahl der isomeren Cyclotriphosphazane (II), die dreiwertigen Phosphor enthalten ⁴⁾. Unbekannt waren bisher kohlenstofffreie Fünfringsysteme mit dreibindigem Phosphor(III).



(I)



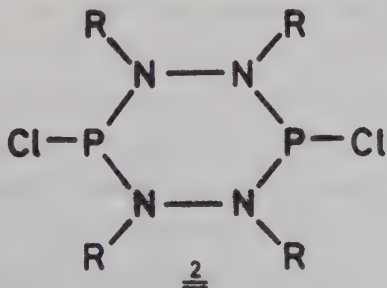
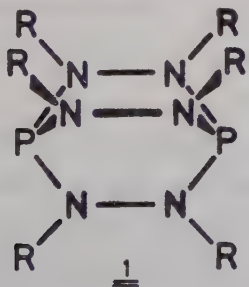
(II)



(III)

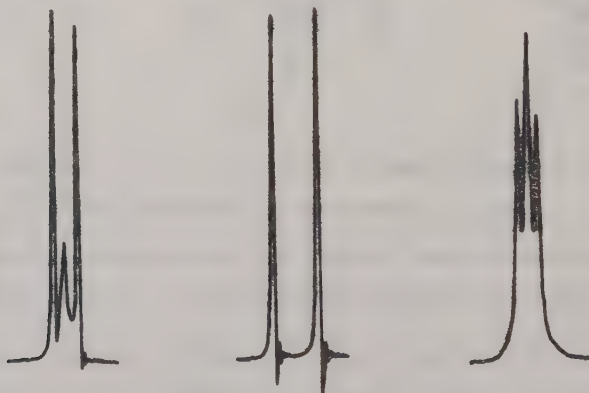
Zu (III) analoge Borverbindungen sind recht stabil und bilden sich z.T. von selbst aus Sechsringsystemen vom Typ $\text{XB}(\text{MeNNMe})_2\text{BX}$ ⁵⁾. Es sollten die Übertragbarkeit dieser Reaktion auf die Phosphor-Stickstoff-Chemie und andere Wege zu der Verbindungsklasse (III) untersucht werden.

Der Kenntnisstand über Diphosphine, die eine oder mehrere Hydrazinbrücken enthalten, war bisher nur gering. Aus $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 1,2-Dimethylhydrazindihydrochlorid läßt sich ein Bicyclus 1 darstellen ⁷⁾, der mit PCl_3 zu einem Sechsering 2 abgebaut werden kann ⁸⁾.



Sowohl die Umaminierung als auch der Substituentenaustausch mit Phosphorhalogeniden sollte in mehreren Schritten ablaufen. Zwischenprodukte sollten sich zumindest spektroskopisch nachweisen und bei ausreichender Stabilität isolieren lassen. In dieser Gruppe chemischer Verbindungen lassen sich möglicherweise auch Ausgangssysteme für neue Ringsynthesen finden.

An den ^1H -NMR-Spektren von 1 und 2 fällt auf, daß sie sich wesentlich unterscheiden, obwohl beide das Strukturelement $-\text{P}(\text{MeN}-\text{NMe})\text{P}-$ enthalten⁸⁾. 2 zeigt auf Grund der Kopplung $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ ein einfaches Dublett wie $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$. 1 und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PPh}_2$ ⁶⁾ liefern jedoch Pseudotripletts von "deceptive simplicity", wie sie von Harris und Finer berechnet^{10,11)} und auch für $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ gefunden wurden¹²⁾.



^1H -NMR-Spektren von 1, 2 und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

Der Unterschied liegt darin, daß in 1 zusätzlich zur Kopplung $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ über drei Bindungen eine über vier Bindungen auftritt, die die magnetische Äquivalenz der P- und H-Kerne aufhebt und zu einem komplizierten Spinsystem $\text{AX}_3\text{X}'_3\text{A}'$ mit einer P-P-Kopplung führt.

Variation von Substituenten und Veränderung der geometrischen Anordnung der Brücke $\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}$ könnten Effekte zur Folge haben, die einen besseren Einblick in die heteronucleare Kopplung ermöglichen. Da die sog. long-range-Kopplung über mehr als drei Bindungen bei Einfachbindungen

nicht der Regelfall ist und speziell als Kopplung $^4J_{\text{PNNCH}}$ nur selten beobachtet wird¹³⁹⁾, war der Ursache dieses interessanten spektroskopischen Verhaltens auf den Grund zu gehen. An organischen Verbindungen und auch an Methylphosphinen ist es gelungen, die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Diederwinkel quantitativ zu erfassen²⁵⁾. So könnte es in ähnlicher Weise möglich sein, durch Röntgenstrukturbestimmung an geeigneten kristallinen Substanzen den Einfluß der räumlichen Anordnung auf das Kopplungsverhalten zu studieren.

Die Abstandsverkürzung in der Element-Stickstoff-Bindung und die gehinderte Rotation um diese werden in Aminoboranen und Aminophosphinen durch Mehrfachbindungsanteile erklärt^{26,27,29)}. Der Einfluß einer π -Wechselwirkung von freien N-Orbitalen mit leeren Acceptororbitalen und auch anderen besetzten N-Orbitalen auf die Struktur sollte an Phosphor- und Borverbindungen mit leeren d- bzw. p-Orbitalen diskutiert werden.

BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaza-1.4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan

1. Synthese

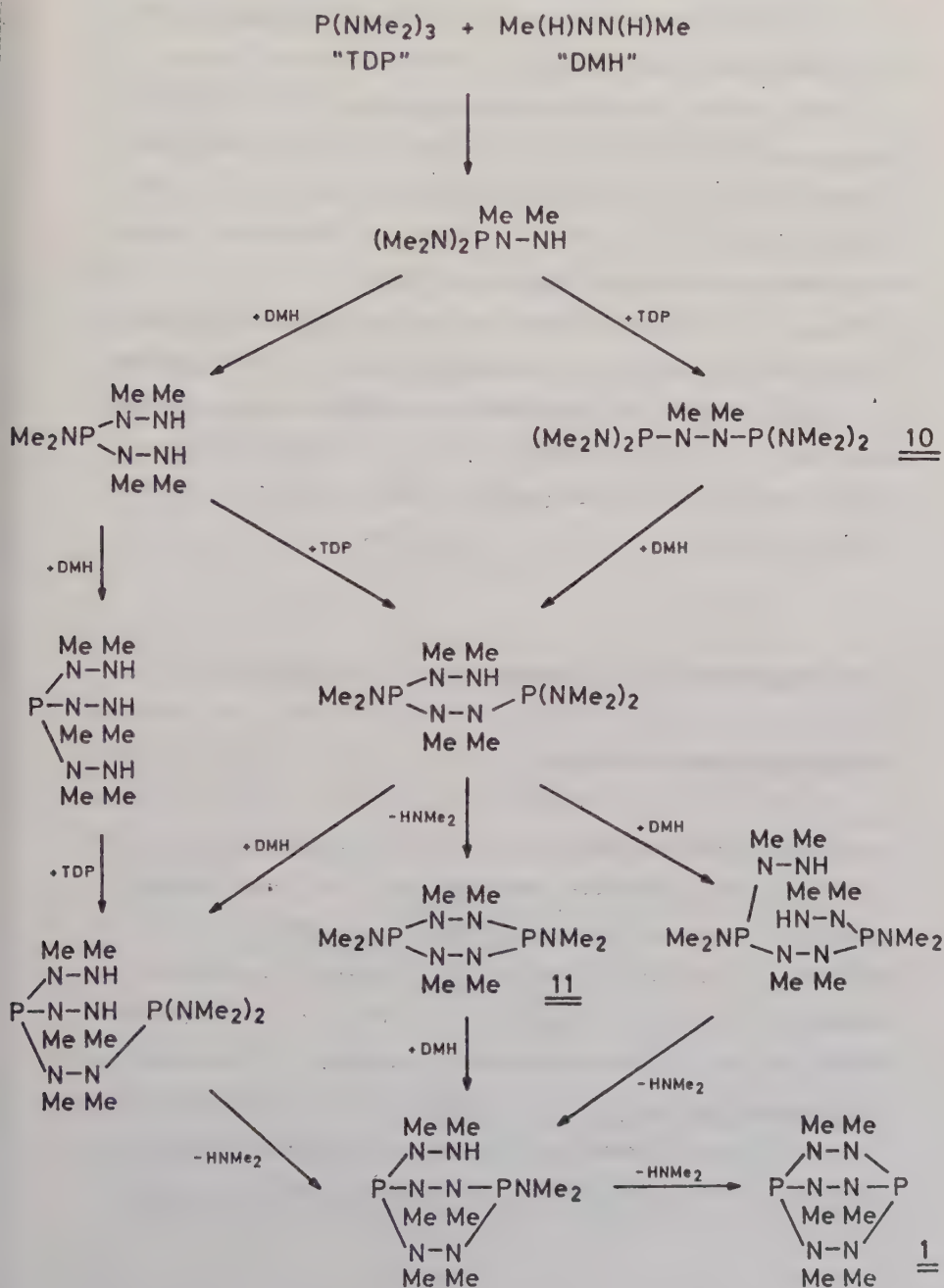
Durch eine Variante der Transaminierung konnten Henniger, Nöth und Payne 1965 aus Tris(dimethylamino)-phosphan 9 und 1.2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaza-1.4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan 1 darstellen⁷⁾. Wählt man an Stelle des Salzes sehr reines, freies Dimethylhydrazin, so entsteht 1 ohne Nebenreaktionen praktisch quantitativ nach (1).



In Abb. 1 sind die möglichen Teilschritte der Reaktion (1) formuliert. Es gelang aber selbst bei Variation der Bedingungen^{x)} und der Molverhältnisse der Reaktionspartner nicht, eine einzige der formulierten Zwischenstufen auch nur spektroskopisch nachzuweisen. Jedoch ließen sich auf anderen Wegen die Verbindungen 10 und 11 darstellen, die mit 1.2-Dimethylhydrazin rasch in 1 überführt werden können(s.S. 30 u. 42).

Als Erklärung für diesen Befund ist einerseits die entropiebegünstigte Bildung von 1 anzusehen; zwar entsteht ein hochsymmetrisches Teilchen, doch werden 6 Mol Dimethylamin-Gas in Freiheit gesetzt. Andererseits ist 1 wegen seiner Geometrie Angriffen wenig zugänglich, so daß es z.B. nicht gelingt, mit höheren primären Aminen oder Hydrazinen Umaminierungen an 1 durchzuführen.

x) Bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen werden nur die NMR-Signale der Ausgangsverbindungen und des Produkts 1 gefunden.



Die Transaminierung an Aminophosphinen wie z.B. 9 verläuft wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus, bei dem man Säurekatalyse wie beim Aminaustausch an Silylaminen annehmen kann, denn 9 enthält stets etwas gelöstes $\text{HNMe}_2 \cdot \text{HCl}$ ¹⁴⁵⁾. Durch die Protonierung am Stickstoff des Aminophosphins wird der benachbarte Phosphor acider und kann dadurch ein lockeres Addukt mit einem Aminomolekül eingehen. Nach Austritt des vorher gebundenen Amins und Protonenabspaltung entsteht das umaminierte Phosphin.

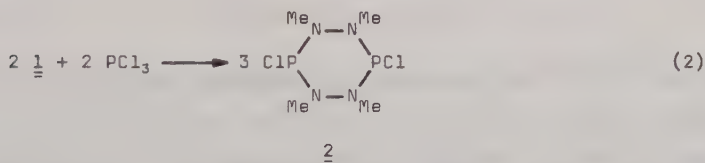
Der Phosphor in den Zwischenstufen der Reaktion (1) kann wahrscheinlich leichter als in 1 bei der Adduktbildung in den tetrakoordinierten Zustand übergehen, die Umaminierung kann also bei allen Zwischenstufen von (1) schneller ablaufen als bei 1. Anscheinend ist also 1 thermodynamisch und kinetisch gegenüber anderen Teilchen in der Reaktion (1) begünstigt.

2. Spaltungsreaktionen mit Phosphor- und Siliziumhalogeniden

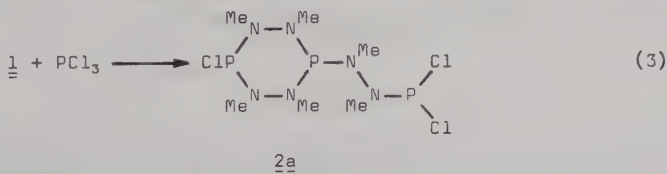
2.1.1 Phosphorhalogenidspaltung

Die Abneigung gegen Veränderungen am Bicyclooctangerüst von 1 zeigt sich auch in den nucleophilen Reaktionen von 1, z.B. der Chalkogenierung oder Methylierung⁸⁾. Vergleicht man die Reaktivitäten von 1 und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 9, so nimmt 1 erst bei 190°C trockenen Sauerstoff auf, während 9 schon bei 120°C reagiert²⁰⁾. Verständlich wird dieses Verhalten, wenn man die Molekülstrukturen vergleicht. In 9 betragen die Bindungswinkel NPN 96,5°¹³⁾, in 1 jedoch 100°¹⁴⁾. Durch Quaternierung am Phosphor wandert der NPN-Winkel in 9 in die Nähe des Tetraederwinkels, in 1 nimmt er aber nur um 3° auf 103° zu, wenn man

die Sauerstoffaddukte betrachtet¹⁵⁾. Dementsprechend ist das "lone pair" am Phosphor in 9 vermutlich leichter einem Angriff zugänglich als in 1; die starre Käfigstruktur in 1 läßt keine großen Winkeländerungen zu. An offenkettigen und bicyclischen Phosphiten wird ebenfalls unterschiedliche Reaktivität beobachtet¹⁴⁶⁾¹⁴⁷⁾, doch fehlen hier zur Diskussion sterischer Effekte genaue Strukturanalysen. Ein leichterer Angriff an 1 erfolgt am Stickstoffatom durch Protonen. So führt die Reaktion von 1 mit einem Ueberschuß an äther. HCl rasch unter Spaltung aller P-N-Bindungen zu PCl_3 ⁸⁾. Bringt man dieses mit 1 in sied. Benzol zur Reaktion, so entsteht das Sechsringsystem 2 nach kurzer Zeit in 93 % Ausbeute⁸⁾.



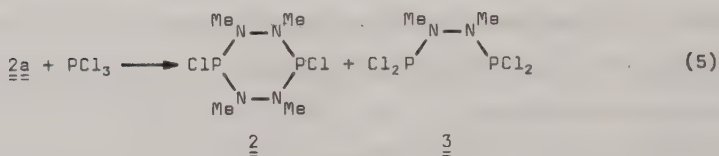
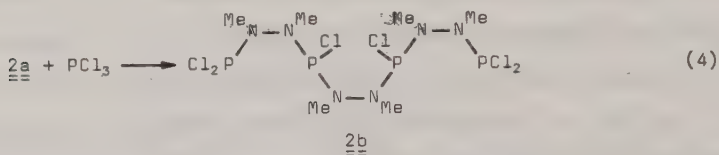
Da diese Komproportionierung nicht in einem Schritt erfolgen kann, wurde der 1-Abbau durch P(III)-Halogenide näher untersucht. Im ersten Schritt muß - evtl. nach vorgelagerter Addition^{x)} - die Spaltung einer P-N-Bindung erfolgen, anschließend die Chlorübertragung.



Der weitere Angriff der Säure PCl_3 auf 2a wird voraussichtlich am

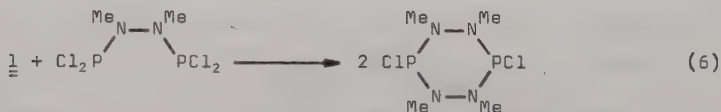
x) PCl_3 bildet z.B. ein Addukt mit NMe_3 ²⁸⁾.

Stickstoff mit der größten Basizität stattfinden, d.h. in Nachbarschaft des zentralen Phosphors, so daß $P[MeNN(Me)PCl_2]_3$ nicht als Zwischenstufe auftritt. Nach (4) könnte nun der Sechsring geöffnet oder aber die Seitenkette abgespalten werden (5).



Läßt man $\underline{1}$ mit 2 Mol PCl_3 reagieren, so erhält man nicht $\underline{2b}$, sondern äquimolare Teile von $\underline{2}$ und $\underline{3}$, ohne daß ein NMR-spektroskopischer Hinweis auf andere Produkte, z.B. $\underline{2b}$, aufgefunden werden konnte. Danach scheint der PCl_3 -Angriff auf $\underline{2a}$ im Sinne der Reaktion (5) wahrscheinlich.

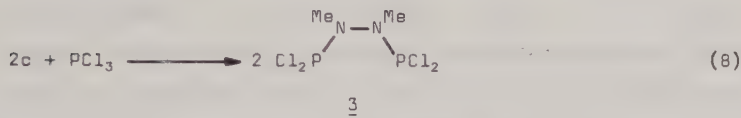
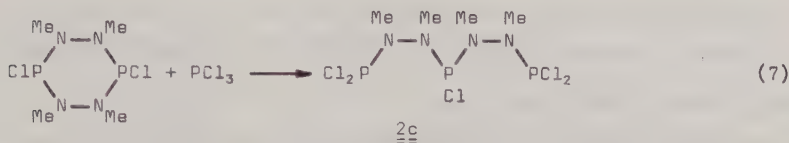
Subtrahiert man die Gleichung (5) von (2), so resultiert daraus die Gleichung (6) :



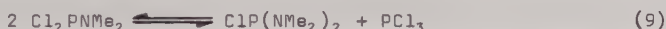
Dieser Schritt läßt sich experimentell leicht verifizieren durch Umsetzen von $\underline{1}$ mit $\underline{3}$ im Verhältnis 1:1.

Die Reaktion von $\underline{1}$ mit überschüssigem PCl_3 führt glatt zu 1.2-Bis-(dichlorphosphino)-1.2-dimethylhydrazin $\underline{3}$ ¹⁶⁾¹⁹⁾. Das bedeutet, daß auch noch $\underline{2}$ von PCl_3 angegriffen wird im Sinne der Gleichungen (7)

und (8), wobei auch das mögliche Zwischenprodukt 2c nicht nachgewiesen werden konnte.

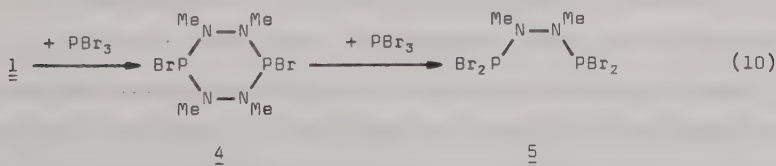


Während 2 bis 100°C stabil ist, zersetzt sich 3 allmählich bei 40 - 50°C. Die dabei beobachtete PCl₃-Abspaltung führt aber nicht zu einem Gleichgewicht, wie es für das System (9) gefunden wurde¹⁸⁾.



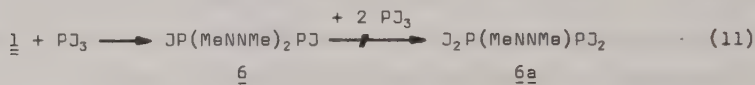
Es bilden sich neben PCl₃ nicht 2 oder 1, sondern irreversibel unlösliche Polymere¹⁶⁾, die nicht mehr mit PCl₃ reagieren.

Die Einwirkung von PBr₃ auf 1 unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Umsetzungen mit PCl₃ führt schrittweise zum Abbau der Käfigstruktur gemäß (10).



Die Variation der Reaktionsparameter gestattet auch hier wieder nicht die Beobachtung von Zwischenstufen; vielmehr findet man nur die Bromide 4 und 5 bzw. Gemische davon. Eine im Vergleich mit der PCl₃-Umsetzung etwas kürzere Reaktionsdauer läßt sich auf die grö-

ßere Acidität des PBr_3 und auf die Abnahme der Bindungsstärke P-Hal zurückführen. Letztere ist wohl auch verantwortlich für die geringere thermische Stabilität von 4 und 5. 4 läßt sich im Gegensatz zu 2 nicht mehr unzersetzt sublimieren; 5 zersetzt sich allmählich schon bei RT, rasch während der Destillation bei 100°C im HV, so daß sich zur Reinigung vorsichtiges Umkondensieren des flüchtigen Teils empfiehlt. Bei -30°C ist das farblose flüssige 5 einige Zeit haltbar. Dieser Trend zur Instabilität setzt sich bei den Jodiden in verstärktem Maße fort. Zwar gelingt mit PJ_3 die Spaltung von 1 zu 6 nach (11) schon in 12 Std. bei RT,



doch führt die Einwirkung von 4 Mol PJ_3 auf 1 unter Oeffnung des Ringes nicht zur Kette 6a. Vielmehr resultiert eine unlösliche, freies Jod enthaltende braune Masse, die nicht näher charakterisiert werden konnte. Unter Umständen verläuft die Zersetzung des Produkts 6a schneller als die Spaltung von 6. Die Ringverbindung 6 ist wiederum instabiler als 4; sie sintert bei 60°C zu einer tiefroten Masse. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man vermuten, daß die Oeffnung der ersten P-N-Bindung des Käfigs durch ein P(III)-Halogenid der langsamste Schritt ist. Die Folgereaktionen laufen dagegen rascher ab, sodaß es nicht gelingt, Zwischenprodukte in Substanz oder auch nur spektroskopisch zu erfassen. Die Sechsringe 2, 4 und 6 sowie die Diphosphanylhydrazin-Ketten sind zwar gut darstellbar, aber thermisch labiler als der Bicyclus 1.

2.1.2 Infrarotspektren der Abbauprodukte

Die Schwingungsspektren der Phosphorhalogenide wurden eingehend ana-

lysiert, und die Banden vollständig zugeordnet²²⁾²³⁾²⁴⁾. Für eine pyramidale Struktur mit C_{3v} -Symmetrie erwartet man 4 Schwingungen:

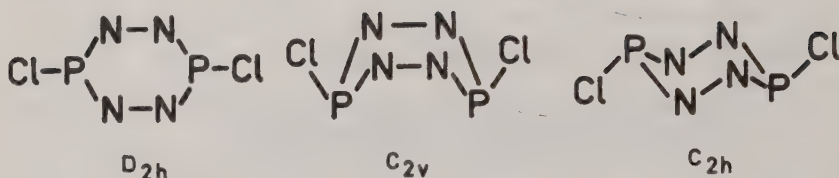
Tab.1 IR-Daten der Phosphorhalogenide $PHal_3$

	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (A_2)$	$\nu_3 (E)$	$\nu_4 (E)$
PCl_3	504	252	482	189
PBr_3	392	161	392	116
PJ_3	303	111	315	79

ν_1 und ν_3 werden der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen Valenzschwingung, ν_2 und ν_4 der entsprechenden Spreizschwingung zugeordnet. Dabei sind die antisymmetrischen Schwingungen im Infrarot wesentlich intensiver.

Da sich in den Hydrazinophosphinen die Massen von P und Cl sehr von den übrigen unterscheiden, darf man lokalisierte P-Cl-Valenzschwingungen erwarten. Für die Zuordnung der P-Hal-Banden in den Verbindungen 2-5 kann man neben der bekannten Lage der P-Hal₃-Frequenzen die Regel zu Hilfe nehmen, daß die Intensität einer IR-Absorption direkt von der Änderung des Dipolmoments abhängt. Daher müssen die IR-Banden von 2 bei 462/cm und von 4 bei 420/cm P-Hal-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Das Ramanspektrum von 2 in Hexan zeigt keine Koinzidenz mit IR-Banden, wohl aber zwei Banden, die im IR nicht auftreten. Alternativverbot von IR- und ramanaktiven Schwingungen wird bei zentrosymmetrischen Strukturen erwartet. Obwohl weitere sehr schwache Ramanlinien vorliegen könnten, gilt doch in erster Näherung das Alternativverbot. Azentrische Strukturvorschläge für 2, z.B. mit der Symmetrie C_{2v} , können daher ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden Möglichkeiten muß die Symmetrie D_{2h} ausscheiden, da die Planarität ungewöhnlich große Bindungswinkel zur Folge hätte. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt 2 in Lösung in einer Sesselkonformation mit

der Symmetrie C_{2h} vor.



Die offenkettigen Verbindungen 3 und 5 zeigen jeweils zwei starke Banden bei 518 und 430 bzw. 430 und 384 cm^{-1} , die den symmetrischen bzw. antisymmetrischen P-Hal₂-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Tab.2 IR-Daten der Hydrazinophosphine 2, 3, 4 und 5 in Nujol bzw. als Flüssigkeit

$ClP(MeNNMe)_2PCl$	$Cl_2P(MeNNMe)PCl_2$	$BrP(MeNNMe)_2PBr$	$Br_2P(MeNNMe)PBr_2$
<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
1455 m	1438 s	1451 s	1433 vs
1420 w	1417 w	1428 s	1417 m
1218 m	1407 w	1400 m	1402 m
1147 w	1258 w	1258 m	1257 w
955 m	1225 w	1238 m	1218 m
778 m	1139 w	1190 m	1129 m
595 s	1105 w	1078 m	1100 m
568 w	1063 s	1065 s	1061 vs
462 vs	962 m	1029 w	925 m
Ra ⁺ 547,6 vs	807 m	988 s	872 m
Ra ⁺ 228,6 m	761 m	935 s	806 vw
	737 s	804 s	751 s
	687 w	771 s	728 vs
	621 w	609 m	610 w
	608 w	544 m	466 m
	518 vs	470 w	430 vs
	450 vs	420 s	384 vs
		309 w	370 sh
			356 sh

Ra⁺: Ramanaktive Linien wurden mit einem Kryptonlaser bei der Wellenlänge 6470.89 Å (200 mW) in Hexan erhalten.

Beim Uebergang von den Ketten zu den Sechsringen erfolgt im Mittel eine Frequenzverschiebung der P-Hal-Valenzschwingungen nach höheren Wellenzahlen, was weniger auf Substituenteneinflüsse als auf die Tatsache zurückzuführen sein wird, daß in den Ringen am Phosphor größere Bindungswinkel erzwungen werden. Die Lage der Valenzschwingungsfrequenzen in Phosphorhalogeniden ist bekanntlich in hohem Maße vom Hybridisierungsgrad am Phosphor abhängig³⁰⁾.

2.1.3 Massenspektren

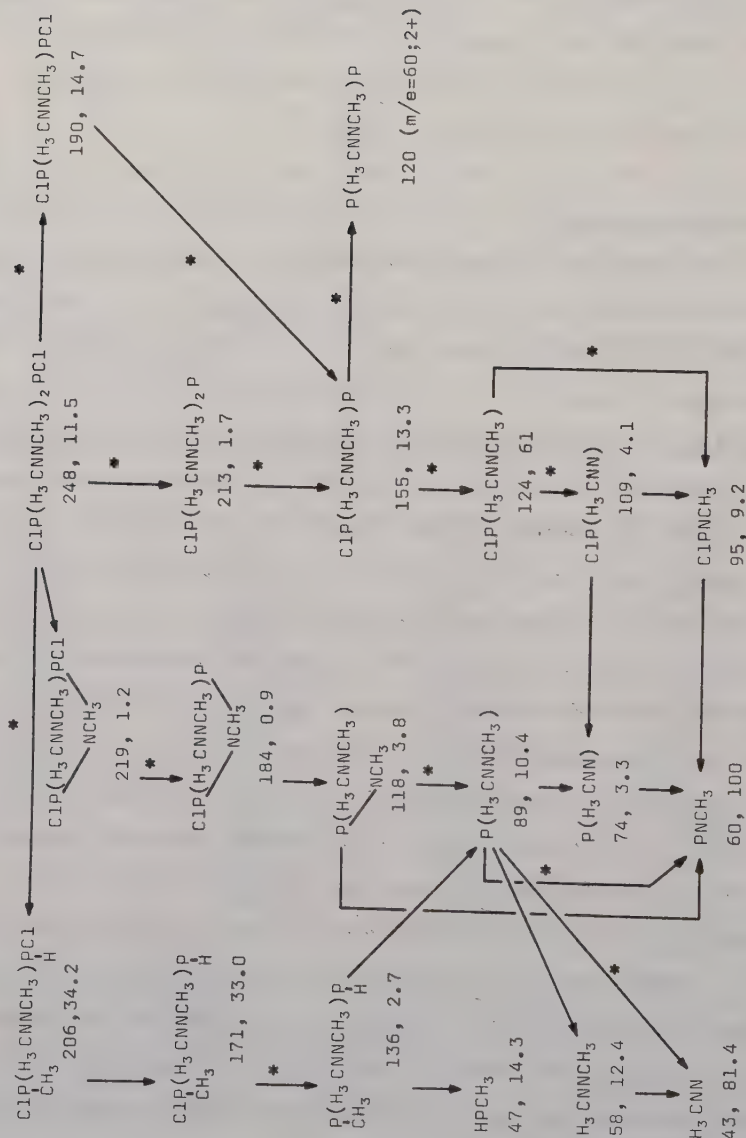
Der elektronenstoßinduzierte Zerfall bei 70 eV führt zu einem für die jeweiligen Hydrazinophosphine typischen Spektrum. Die Ringverbindung 2 liefert, verglichen mit den anderen Abbauprodukten, erheblich mehr Fragmente, protonierte Bruchstücke und metastabile Peaks, die es ermöglichen, ein fundiertes Fragmentierungsschema anzugeben (Abb. 2).

Der Zerfall von 2 verläuft hauptsächlich über MeNNMe-Abspaltung unter Verlust der Ringstruktur, während die Fünfringbildung unter Austritt von H_2CNH , verglichen mit dem Bicyclus 1, wenig begünstigt ist⁸⁾.

Chlorabspaltung ist ebensowenig bevorzugt, da die Bindungsenergie der P-Cl-Bindung ähnlich der einer P-N-Bindung ist. Erstaunlich ist aber eine intensive Fragmentreihe, die sich von einer H_2CN_2 -Eliminierung unter Methylgruppenwanderung an ein P-Atom ableitet.

Einfacher wird das Massenspektrum von 4, da P-Br-Bindungen merklich schwächer als P-N-Bindungen sind und daher bevorzugt gespalten werden. So entstehen die Ionen mit den Massen 278 und 257 im Verhältnis 1:9,2 (vgl. Tab.3), wohingegen die entsprechenden chlorhaltigen Fragmente bei 2 im Verhältnis 1:0,12 auftreten. Nicht mehr beobachtet wird bei 4 die Fünfringbildung, wenn noch kein Brom ausgetreten ist, da ja dazu eine P-N- und eine N-N-Bindung gelöst werden müßten. Das Molekölion von 2 tritt auf Grund seiner größeren Stabilität intensiver auf als 4.

Abb. 2 Fragmentierungsschema von 2 bei 70 eV



Die mit * bezeichneten Übergänge sind durch metastabile Peaks gesichert, m/e bez. auf ^{35}Cl .

Tab.3 Massenspektren der Hydrazinophosphine 3, 4 und 5 bei 70 eV

Verbindung	m/e	Intensität	Ion (m/e bez. auf ^{79}Br bzw. ^{35}Cl)
<u>3</u>	a 336	3.4	$\text{BrP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{PBr}$
	278	1.3	$\text{BrP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{PBr}$
	b 257	12.0	$\text{BrP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	228	2.0	$\text{BrP}(\text{NCH}_3)(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	c 199	15.0	$\text{BrP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	120	6.2	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	118	12.2	$\text{P}(\text{H}_3\text{CN})(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	60	100.0	PNCH_3
	58	10.0	H_3CNNCH_3
	45	12.5	PN
	43	3.7	H_3CNN
<u>4</u>	260	0.0	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{PCl}_2$
	225	16.6	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{PCl}$
	159	100.0	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	130	17.6	Cl_2PNCH_3
	124	19.2	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	109	1.7	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNN})_2\text{P}$
	101	33.8	Cl_2P
	95	5.9	ClPNCH_3
	89	2.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	66	26.7	ClP
	60	57.9	PNCH_3
	58	52.1	H_3CNNCH_3
	43	53.2	H_3CNN
<u>5</u>	436	0.0	$\text{Br}_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{PBr}_2$
	357	2.2	$\text{Br}_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{PBr}$
	247	33.2	$\text{Br}_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	199	3.0	$\text{BrP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	189	9.5	Br_2P
	110	4.3	BrP
	89	9.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2\text{P}$
	60	100.0	PNCH_3
	58	39.6	H_3CNNCH_3
	43	71.0	H_3CNN

Die Uebergänge $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$ sind durch metastabile Peaks gesichert.

Die Molekülonen der acyclischen Käfigabbauprodukte 3 und 5 konnten bei 70 eV und normaler Multipliereinstellung im Gegensatz zu den Molekülonen von 2 und 4 nicht beobachtet werden. Die Stabilität der Molekülonen der Hydrazinophosphine nimmt also mit zunehmender Halogensubstitution von der Käfigverbindung 1 über die Sechsringe 2 und 4 zu den offenkettigen Verbindungen 3 und 5 sehr stark ab. Dies geht parallel zur thermischen Stabilität der Moleküle. Beim Zerfall der Ketten 3 und 5 stabilisieren sich vor allem Ionen, die durch Abspaltung des Radikals PX_2 ($X=Cl, Br$) entstehen. Auf Grund der Intensitäten der Fragmente PX_2^+ und PX^+ muß man annehmen, daß diese auf verschiedenen Wegen gebildet werden. Ein gesichertes Zerfallsschema kann jedoch nicht angegeben werden, da metastabile Peaks in den Massenspektren fehlen.

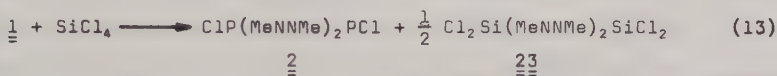
Die NMR-Spektren der Verbindungen 2-5 stehen in Einklang mit der Struktur der Moleküle und werden später (vgl. S.74) diskutiert.

2.2 Siliziumtetrachloridsplaltung

Aminophosphine lassen sich leicht durch Silazansplaltung mit Phosphorhalogeniden darstellen³¹⁾. Zweckmäßigerweise verwendet man Trimethylsilylamine, da entstehendes Me_3SiCl leicht entfernt werden kann. Ersetzt man sukzessive Methyl gegen Chlor, so nimmt die Lewisacidität des Chlorsilans zu, so daß es umgekehrt gelingt, $P(NMe_2)_3$ mit $SiCl_4$ oder $MeSiCl_3$ zu spalten; mit Me_2SiCl_2 erreicht man bei etwa 50 % Gleichgewichtseinstellung³²⁾. $SiCl_4$ könnte daher in der Lage sein, analog zu den Phosphorhalogenidreaktionen wenigstens eine P-N-Bindung von 1 zu lösen.



Während $P(NMe_2)_3$ mit $SiCl_4$ bereits bei RT heftig reagiert³²⁾, blieb 1 in $SiCl_4$ auch nach 2 Tagen unverändert. In siedendem Benzol erfolgte Reaktion, jedoch erschwerte das Lösungsmittel die Aufarbeitung erheblich. In einfacher Weise führte jedoch die Reaktion im Bombenrohr bei 80°C im Molverhältnis 1:2 ohne Lösungsmittel zu 2. Nicht abreagiertes $SiCl_4$ zeigte aber, daß nicht die Stöchiometrie der Gleichung (12) unter Bildung von Bis(trichlorsilyl)-1.2-dimethylhydrazin eingehalten wird, sondern die Umsetzung nach (13) verläuft. Danach ist die Kette $Cl_3Si(MeNNMe)SiCl_3$ instabil und zerfällt offenbar in $SiCl_4$ und 23.



Die Siliziumverbindung kann auf Grund ihrer größeren Flüchtigkeit von 2 abgetrennt werden. Im 1H -NMR liefert sie ein einziges Singulett bei $\delta = -2,58$ ppm (in Benzol). Diese Verschiebung entspricht zufällig der von $Cl_2Si(NMe_2)_2$ ³³⁾ bei $\delta = -2,58$ ppm.

Obwohl $Cl_3Si(MeNNMe)SiCl_3$ im 1H -NMR-Spektrum in 23 nicht nachweisbar war, zeigt das Massenspektrum einen geringen Anteil dieser Verbindung im Produkt auf. Das Massenspektrum von 23 ist, verglichen mit den Phosphorverbindungen 1 - 5, ziemlich linienarm. Das recht stabile Molekölion geht keine Ringverengung ein wie 2; vermutlich sind die Bindungswinkel am dreifach koordinierten Phosphor variabler als am vierfach koordinierten Silizium. Während halogenhaltige Bruchstücke in untergeordnetem Maße auftreten, findet man chlorfreie Teilchen wie $(-Si-N-NMe-Si-)$, MeNNMe und N-N-Me als sehr intensive Peaks. Dagegen erscheinen keine einfachen Fragmente Si-N bzw. Si-N-C.

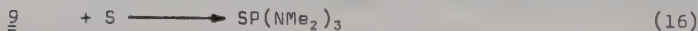
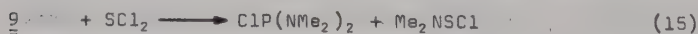
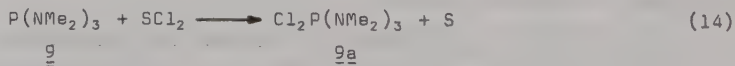
Tab.4 Massenspektrum des Hydrazinosilans 23 bei 70 eV

m/e	Intensität	Ion
312	14.7	M ⁺
297	3.9	(M-CH ₃) ⁺
277	0.5	(M-Cl) ⁺
254	3.2	Cl ₂ Si(H ₃ CN) ₂ SiCl ₂
219	2.8	ClSi(H ₃ CNNCH ₃)SiCl ₂
156	7.1	Cl ₂ Si(H ₃ CNNCH ₃)
99	7.6	Si(H ₃ CNN)Si
63	10.0	SiCl
58	13.4	H ₃ CNNCH ₃
43	100.0	H ₃ CNN

m/e bez. auf ³⁵Cl und ²⁸Si

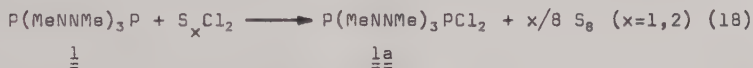
3. Addukte von P(MeNNMe)₃P

Die Reaktion von Halogenen mit P(NMe₂)₃ 9 führt zur Addition am Phosphor unter Bildung eines Phosphoniumsalzes³⁴⁾. Bei der Einwirkung von Schwefelhalogeniden konnte aber nicht nur das Chloraddukt unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung³⁵⁾ beobachtet werden wie bei anderen Phosphinen³⁶⁾³⁷⁾, sondern bei der Reaktionsführung in Benzol trat auch zu etwa 30 % Spaltung von P-N-Bindungen ein³²⁾:



Mit Chlor gelingt die Ueberführung von $\text{SP}(\text{NMe}_2)_3$ in $\underline{\underline{9a}}$. Dieses löst sich in polaren Solventien und leitet dann den elektrischen Strom. Man muß $\underline{\underline{9a}}$ also eine Phosphoniumstruktur zuschreiben wie dem Chloraddukt von $\underline{\underline{9}}$. Die weniger günstige P-N-Spaltung bei $\underline{\underline{9}}$ gemäß (15) sollte bei der Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Schwefelhalogeniden noch mehr zurücktreten, entsprechend seiner geringeren Reaktivität gegenüber Phosphor- und Siliziumhalogeniden.

Beim Zutropfen von SCl_2 oder S_2Cl_2 zu einer gekühlten benzol. Lösung von $\underline{\underline{1}}$ fiel ein farbloser Feststoff aus, der nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte und sich sogar nach Tagen in Berührung mit Luft nicht verändert hatte. Er nahm keinen Schwefel auf und reagierte mit überschüssigem SCl_2 nicht weiter. Ueberschüssiges $\underline{\underline{1}}$ kann mit dem gelösten Schwefel erst bei höheren Temperaturen reagieren⁸⁾.



Wegen der geringen Löslichkeit und Flüchtigkeit von $\underline{\underline{1a}}$ konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Vergleicht man seine IR-Banden (siehe Tab. 5) einerseits mit nicht chloriertem $\underline{\underline{1}}$, andererseits mit $\underline{\underline{9a}}$, so fällt eine breite, sehr starke, bei $\underline{\underline{1}}$ fehlende Bande bei 486 bzw. 522/cm auf. Sie wird daher einer P-Cl-Valenzschwingung zugeordnet. Ihre Lage entspricht einer Halophosphoniumstruktur mit erhöhtem s-Anteil in der P-Cl-Bindung³⁰⁾. Die Zusammensetzung von $\underline{\underline{1a}}$, das IR-Spektrum und die physikalischen Eigenschaften sprechen für eine ionische Struktur analog $\underline{\underline{9a}}$. $\underline{\underline{1a}}$ stellt damit die bisher einzige Monoadditionsverbindung von $\underline{\underline{1}}$ dar. In allen anderen Fällen wurden nur die symmetrischen Produkte erhalten⁸⁾³⁸⁾. Man wird dies nicht zuletzt auf die Unlöslichkeit von $\underline{\underline{1a}}$ zurückführen müssen.

Tab.5: IR-Banden von 1 und der Chloraddukte von 1 und 9 in Nujol/
Hostafilon. Banden >1200/cm sind nicht mit aufgeführt.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}_2$	$\text{P}(\text{MeNNMe})_3\text{PCl}_2$	$\text{P}(\text{MeNNMe})_3\text{P}$
1169 vs	1190 s	1170 s
1068 vs	1103 m	1113 sh
1010 vs	1082 m	1082 vs
994 sh	1050 s	1042 vs
771 m	960 s	961 m
763 m	819 vs	907 vs
656 s	806 vs	760 s
522 s	768 w	738 m
443 w	664 s	725 w
	648 s	673 w
	486 vs	613 s
		579 s
		515 s
		421 m

$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 9 ist gegenüber AlCl_3 ein stärkerer Donor als Aether, so daß $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}\cdot\text{AlCl}_3$ aus dem Aetherat $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{AlCl}_3$ durch einfachen Basenaustausch dargestellt werden kann³⁹⁾. NMR-Daten schließen eine Al-N-Koordination aus; es liegt Al-P-Koordination vor. Freier Aminstickstoff, wie in Me_3N , vermag jedoch seinerseits als härterer Donor 9 im AlCl_3 -Addukt zu substituieren. Die verminderte Basizität in Aminophosphinen ist eingehend untersucht worden⁴⁰⁾⁴¹⁾. Die Frage ist nun, ob mit der Abnahme der Basizität des Phosphors in 1 eine relative Zunahme der N-Basizität einhergeht. Das könnte bedeuten, daß AlCl_3 nicht mehr über N koordiniert und sogar die Spaltung der P-N-Bindung bewirken kann. Das Experiment zeigt nun, daß 1 in Hexan 2 Mol AlCl_3 unter Bildung eines schwerlöslichen Addukts aufnimmt. Zwar konnte kein ^{31}P -NMR-Signal erhalten werden, doch legen ^{27}Al - und ^1H -Spektren Al-P-Koordination nahe. Das relativ scharfe ^{27}Al -NMR-Signal bei -103,0 ppm liegt im typischen Bereich der Koordinationszahl 4 am Al und im Bereich der Phosphinaddukte $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{AlCl}_3$ (Tab.6). THF bildet mit AlCl_3 Bisaddukte mit $\delta^{27}\text{Al} = -56 \text{ ppm}$ ⁴⁴⁾. Das Pseudotriplett im ^1H -Spektrum

von $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{P}(\text{MeNNMe})_3\text{P}\cdot\text{AlCl}_3$ beweist die chemische Äquivalenz aller Protonen wie in 1. Damit ist eine Al-N-Koordination ausgeschlossen, die auch sterisch ungünstig wäre. Eine Al-P-Kopplung wurde im Gegensatz zu Trialkylphosphinaddukten nicht gefunden; dies läßt sich wahrscheinlich auf raschen Austausch der Liganden zurückführen⁴³⁾.

Tab.6 NMR-Daten von AlCl_3 und Addukten

	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$	J_{PNCH}	Lit.
AlCl_3 (C_6H_6)	-90.0	-	-	-	44)
AlCl_3 (CHCl_3)	-72.0	-	-	-	44)
AlCl_3 (THF)	-56.0	-	-	-	44)
$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlCl}_3$ (C_6H_6)	-109.0	-	-	-	44)
$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{AlCl}_3$	-108.2	-	-	-	43)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}\cdot\text{AlCl}_3$ (C_6H_6)	-104.8	-26.1	-2.88	9.6	
$\text{P}(\text{MeNNMe})_3\text{P}\cdot 2\text{AlCl}_3$ (THF)	-103.0	xx)	-2.76	15.8 ^{x)}	
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ (C_6H_6)	-	-122.2	-2.43	8.8	
$\text{P}(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ (C_6H_6)	-	-109.1	-2.82	15.2 ^{x)}	8)

x) $/J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNNCH}}/$, Pseudotriplett

xx) Wegen zu geringer Löslichkeit wurde kein ^{31}P -Signal erhalten.

In AlCl_3 -Addukten kann der Al-Cl-Valenzschwingung ein diskreter Wert zugewiesen werden, wie ein Vergleich der Trimethylaminaddukte verschiedener Aluminiumhalogenide belegt (Tab.7)⁴⁴⁾; Phosphinaddukte sind nicht so eingehend untersucht.

Tab.7: IR-Banden der Addukte Me_3NAlX_3 unterhalb 1400/cm in Nujol

X = Cl	X = Br	X = J
1250 w	1248 w	1240 vw
1231 m	1231 m	1231 m
1105 m	1105 m	1098 m
		1101 m
973 s	972 s	970 s
811 s	809 s	808 s
630 w	560 m	558 m
639 w	444 s	422 m
560 vs	410 s	380 m
525 vs	371 m	358 m
493 vs		
440 m		

Bei Variation des Halogens bleibt eine Reihe von IR-Frequenzen praktisch unverändert, erst unterhalb 500/cm zeichnet sich in allen drei Verbindungen eine intensive Bande ab, deren Lage charakteristisch für die Al-X-Bindung ist; daher wird die Bande bei 493/cm der antisymmetrischen AlCl_3 -Valenzschwingung zugeordnet.

Betrachtet man mit dieser Information die IR-Spektren der Addukte von 1 und 9, so findet man in Analogie zu den Trimethylaminaddukten jeweils eine sehr starke Bande bei 489/cm bzw. 492/cm für die AlCl_3 -Addukte an 9 bzw. 1. Sie der antisymmetrischen AlCl_3 -Valenzschwingung zuzuordnen, liegt nahe. Die geringe Abhängigkeit der Al-Cl-Schwingungsfrequenz vom Donor bedeutet, daß Kraftkonstanten und Al-Cl-Bindungsverhältnisse unverändert bleiben. Dies steht in Einklang mit früheren Beobachtungen⁴⁴⁾.

Tab.8 IR-Banden der AlCl_3 -Addukte von 1 und 9 in Nujol/Hostaflon

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PAlCl}_3$	$\text{Cl}_3\text{AlP}(\text{MeNNMe})_3\text{PAlCl}_3$
1306 s	1259 w
1180 s	1200 s
1138 s	1179 sh
1110 s	1102 s
1064 m	1044 m
996 vs	1000 w
853 w	933 s
763 m	911 s
689 w	800 w
650 w	760 m
612 w	739 w
566 w	668 w
489 vs	631 w
428 w	588 m
400 w	492 vs
	420 sh

Borhalogenidaddukte sind von vielen Phosphinen bekannt; sie sind leicht aus den Komponenten erhältlich⁴⁵⁾. Aminophosphine tauschen jedoch mit BF_3 und BCl_3 , möglicherweise nach B-N-Koordination, leicht die Substituenten aus⁴⁶⁾. Dennoch kann man Aminophosphin-Borhalogeni-

de mit B-P-Koordination als stabile Verbindungen über "Umwegen", nämlich durch Chlorierung der BH_3 -Addukte mit N-Chlorsuccinimid, gewinnen⁴⁷⁾.

Bei 1 war die Aufnahme von gasförmigem BF_3 nicht reproduzierbar¹⁸⁾. Die Vorliebe der harten Säure BF_3 , mit harten Basen, wie etwa Aminstickstoff, in Wechselwirkung zu treten, mag ein Grund für dieses Verhalten sein. In Aminophosphinen ist die Basizität am Stickstoff reduziert, der Phosphor ein weiches Zentrum, so daß die Voraussetzungen für ein Säure-Base-Addukt mit BF_3 ungünstig sind. Die "Härte" eines Borans läßt sich durch Substituentenwechsel von F gegen H oder Br beachtlich schwächen. Dementsprechend bieten BBr_3 und BH_3 günstigere Voraussetzungen für eine P-Koordination mit 1.

Eine Lösung von 1 in CH_2Cl_2 nimmt bei -40°C 2 Mol BBr_3 unter Bildung eines weißen Niederschlags auf. Oberhalb von -20°C geht das Addukt irreversibel in Lösung. Das breite ^1H -NMR-Signal der Reaktionslösung bei -20°C im NCH_3 -Bereich geht bei höheren Temperaturen in ein Singulett bei -3.08 ppm und ein Pseudotriplett bei -2.90 ppm über. Das Intensitätsverhältnis von 2:1 und das ^{31}P -Signal bei -163.0 ppm deuten auf eine Zersetzung zu $\text{Br}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PBr}_2$ hin. Die entstandene Borverbindung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei -28.5 ppm (CH_2Cl_2) in der Nähe von Bromborazol (BrBNCH_3)₃ mit $\delta = -28.7$ ppm. BBr_3 -Addukte zeigen ^{11}B -NMR-Signale im positiven Verschiebungsbereich.

Ohne Lösungsmittel ist das Addukt 1·2 BBr_3 bei -20°C längere Zeit haltbar und elementaranalytisch gut charakterisierbar.

Im IR-Spektrum finden sich mehrere Banden mit ^{11}B , ^{10}B -Isotopenaufspaltung, die nach Form und Lage mit einem BBr_3 -Addukt vereinbar sind. Insbesondere kann die Bande bei $820/\text{cm}$ einer B-Br-Valenzschwingung analog zu BBr_3 zugeschrieben werden⁴⁸⁾, während bei $735/\text{cm}$ vermutlich die P-B-Schwingung angeregt wird (Tab.9).

Tab.9 IR-Spektren von BBr_3 und $\text{l}^*\text{2BBr}_3$

BBr_3 48)	$\text{Br}_3\text{BP}(\text{MeNNMe})_3\text{PBBr}_3$
1729 m	1228 w
1658 m	1195 s
1347 w	1130 w
1311 w	1100 s
1207 vw	1053 w
1170 vw	960 vs
1138 s	886 w
1102 s	820 s
1033 w	778 m
1011 w	735 m
975 w	672 s
856 vs	658 w
819 vs	648 sh
	625 vs
	618 vs
	549 sh
	528 vs
	488 s

Das Spektrum des Addukts wurde in Hostafon/Nujol aufgenommen.

Die geringe Flüchtigkeit von $\text{l}^*\text{2BBr}_3$ verhinderte die Aufnahme eines Massenspektrums der unzersetzten Substanz. Erst bei 80°C wurde ein genügend hoher Totalionenstrom erreicht. Das Spektrum des reinen Addukts ist unter solchen Bedingungen natürlich nicht zu erwarten.

Tab.10 Massenspektrum von " $\text{l}^*\text{2BBr}_3$ " bei 80°C und 70 eV

m/e	Intensität	Zuordnungsvorschlag
595	1.3	$\text{Br}_3\text{BP}(\text{MeNNMe})_2\text{PBBr}$
505	0.6	$\text{Br}_3\text{BP}(\text{MeNNMe})_3\text{PBr}$
484	0.6	$\text{Br}_3\text{BP}(\text{MeNNMe})_2(\text{MeNN})\text{P}$
418	1.3	?
395	13.9	$\text{Br}_3\text{BP}(\text{MeNNMe})_2$
337	11.5	$\text{Br}_3\text{BP}(\text{MeNNMe})$
316	17.0	$\text{Br}_2\text{BP}(\text{MeNNMe})_2$
268	10.3	PBr_3
247	5.5	$\text{Br}_2\text{P}(\text{MeNNMe})$
237	29.1	$\text{BrBP}(\text{MeNNMe})_2$
227	11.5	$\text{BrB}(\text{MeNNMe})$
208	54.6	$\text{BrBP}(\text{MeNNMe})(\text{NMe})$
189	36.4	PBr_2
179	100.0	$\text{BrBP}(\text{MeNNMe})$

Massen beziehen sich auf die Isotope ^{79}Br und 118

Auf Grund der Isotopenmuster können alle Peaks gesicherten Bruchstücken zugeordnet werden, unter denen sich eindeutig Fragmente aus dem Adduktzerfall, aber nicht das Molekülion finden.

1 bildet also mit den aciden Elementhalogeniden AlCl_3 und BBr_3 1:2-Addukte mit P-Koordination. Die zu schwach ausgeprägte Acidität von SCL_2 führt zu einem Redoxprozeß, in dem Phosphor oxidiert und Schwefel reduziert wird.

4. Übergangsmetallkomplexe von $\text{P}(\text{MeNNMe})_3$

Die bei 1 beobachtete reduzierte Nucleophilie⁸⁾, die bei Phosphinen meist auch einer verminderten Basizität entspricht, könnte vermuten lassen, daß 1 als Komplexligand nur bedingt geeignet sei. 1 reagiert aber mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ schon bei RT unter heftiger CO-Entwicklung, mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ebenfalls ziemlich rasch; die CO-Verdrängung bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gelingt thermisch. In allen Fällen koordinieren beide Phosphoratome von 1 jeweils an ein Metall: $(\text{CO})_n\text{MP}(\text{MeNNMe})_3\text{PM}(\text{CO})_n$.

Die Stabilität dieser substituierten Metallcarbonyle läßt sich durchaus mit anderen Phosphinmetallcarbonylen vergleichen⁵²⁾. So liegen die Zersetzungspunkte z.T. weit über 100°C . Die Komplexe mit Ni und Cr sind farblos, die des Eisens schwach gelb-grün.

Vergleicht man die Lage der IR-Banden der mit 1 bzw. 9 monosubstituierten Carbonylkomplexe im C=O-Bereich, so sieht man, daß die Frequenzen zu höheren Wellenzahlen verschoben werden, wenn man Ligand 9 gegen 1 ersetzt (Tab.11). Dies entspricht einer geringeren Donorkapazität von 1. Diese äußert sich auch in einer Stabilitätsabnahme des BH_3 -Addukts von 1 im Vergleich zu dem von 9⁸⁾⁴⁹⁾. Daß 1 andererseits offenbar ein besserer π -Acceptor ist, läßt sich an den Phosphorylverbindungen erkennen. Die $\nu_{\text{P=O}}$ -Schwingung steigt von $1210/\text{cm}$ für

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}^{50)}$ auf 1274/cm bei $\text{OP}(\text{MeNNMe})_3\text{PO}^{8)}$. Dies entspricht einer Zunahme des P=O-Bindungsgrads⁵¹⁾.

Tab.11 IR-Spektren einiger Metallkomplexe von 1 und 9

Ligand L	$\text{LCr}(\text{CO})_5$ <u>a</u>	$\text{LFe}(\text{CO})_4$ <u>b</u>	$\text{LNi}(\text{CO})_3$ <u>c</u>
<u>9</u>	2064, 1943, 1934 ⁵²⁾	2053, 1975, 1937 ⁵⁷⁾	2066, 1984 ⁵³⁾
<u>1</u>	2067, 1962, 1953	2057, 1992, 1958	2057, 2005 (Cyclohexan)

Bei Anwesenheit eines stärkeren π -Acceptors wird die Frequenz der CO-Valenzschwingung in substituierten Metallcarbonylen ebenfalls nach höheren Wellenzahlen verschoben. Vom Metall wird weniger Elektronendichte in das antibindende π -Orbital übertragen, so daß der CO-Bindungsgrad steigt. Die Zahl der IR-Banden zeigt, daß trotz der Größe des Liganden 1 die Punktsymmetrien C_{4v} bei 1a und C_{3v} bei 1b und 1c erhalten bleiben, die für 1a und 1b drei, für 1c zwei IR-aktive Schwingungen erwarten lassen⁵⁴⁾⁵⁵⁾.

1b war zu schlecht löslich, um auf dem üblichen Weg ein ^{31}P -Spektrum am HA 100-NMR-Gerät zu erhalten. Doch gelang es mit Hilfe der Puls-Fourier-Transformations-Technik, die chemische Verschiebung zu bestimmen. Die Tieffeldverschiebung von -109.0 ppm in 1 nach -137.5 in 1c, entsprechend einer Koordinationsverschiebung von -28.5 ppm, fällt etwas höher aus als bei 9c, dessen Signal nur um -22.5 ppm von -122.2 auf -144.7 ppm verschoben wird. Die viel größere Koordinationsverschiebung in 1b von -42.6 ppm ist für Eisenkomplexe nicht ungewöhnlich. In $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ wird das ^{31}P -NMR-Signal um -48.0 ppm verschoben, in dem Nickelkomplex $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ jedoch nur um -24.9 ppm. Man kann dies auf strukturell bedingte, unterschiedliche Anisotropieeffekte zurückführen⁵⁸⁾.

Durch die Komplexbildung von 1 werden die Resonanzen der Protonen der

H₃CN-Gruppe nach höherem Feld verschoben; da das Metall mit dem Stickstoff um die π -Rückbindung zum Phosphor konkurriert, wird weniger Elektronendichte vom Stickstoff abgezogen, was sich induktiv auf die Methylprotonen auswirkt. Die Gestalt der Signale entspricht etwa dem bei 1 gefundenen Pseudotriplett.

Tab.12 Protonenspektren der Komplexe 1a-c und 9a-c in Benzol

Ligand L	$\delta^1\text{H}$	$^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ (Hz)		$\delta^1\text{H}$	$/^3\text{J}_{\text{PNCH}} + ^4\text{J}_{\text{PNCH}}/$ (Hz)
<u>9</u>	-2.43	8.8		<u>1</u>	15.2
LCr(CO) ₅	<u>9a</u> -2.43	10.1	57)	<u>1a</u>	13.0
LFc(CO) ₄	<u>9b</u> -2.45	9.6	57)	<u>1b</u>	13.4
LNi(CO) ₃	<u>9c</u> -2.29	9.3	53)	<u>1c</u>	15.0

Die Kopplungskonstante $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ ist häufig positiv und direkt abhängig vom s-Charakter der P-N-Bindung⁵⁹⁾. Durch Koordinationserhöhung am Phosphor wird $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ größer, was durch viele Derivate von 9 belegt wird. Auch in den Komplexen 9a-c nimmt somit die Kopplungskonstante zu. In 1 ist $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ als positiv anzunehmen. Der Abstand der äußeren Linien, der der Summe der Kopplungskonstanten ^3J und ^4J entspricht, verringert sich etwas bei der Komplexbildung des Phosphors. Wird nun die Summe $/^3\text{J} + ^4\text{J}/$ kleiner, obwohl ^3J größer werden sollte, kann man daraus folgern, daß das Vorzeichen von $^4\text{J}_{\text{PNCH}}$ von positiv nach negativ wechselt. Bei Kopplungen über 4 Bindungen kann man dies öfter beobachten, vor allem bei kleinen Beträgen der Kopplungskonstanten⁶⁰⁾.

Von der Eisenverbindung 1b wurde ein Massenspektrum aufgenommen, dessen Fragmente in Tab.13 aufgeführt sind. Es belegt eine Tetracarbonyleisen-Verbindung. Das verhältnismäßig stabile Molekülion verliert zuerst in einer für Carbonylverbindungen typischen Weise sukzessive 4 CO-Gruppen, wobei das Käfigskelett von 1 intakt bleibt. Die durch Verlust von jeweils zwei CO-Gruppen gekennzeichneten Uebergänge

Tab.13 Massenspektrum von 1b bei 70 eV

m/e	Ion	Intensität
575	$(\text{CO})_4 \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})_4$	20.5
516	$(\text{CO})_4 \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})_2$	2.7
488	$(\text{CO})_4 \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})$	0.3
460	$(\text{CO})_2 \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})_2$	22.5
432	$(\text{CO}) \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})_2$	1.3
404	$(\text{CO}) \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})$	3.6
402	$(\text{CO})_2 \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_2 \text{PFe}(\text{CO})_2$	1.7
376	$(\text{CO}) \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}$	2.3
348	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}$	6.7
346	$(\text{CO}) \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_2 \text{PFe}(\text{CO})$	4.2
318	$(\text{CO}) \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_2 \text{PFe}$	5.6
290	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}$	100.0
288	$(\text{CO}) \text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}(\text{CO})$	13.0
275	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 (\text{H}_3 \text{CNN}) \text{PFe}$	31.4
261	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 (\text{NCH}_3) \text{PFe}$	3.1
246	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 (\text{N}) \text{PFe}$	7.6
234	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_2 \text{P}$	45.4
232	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{PFe}$	4.4
205	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 (\text{NCH}_3) \text{P}$	6.9
203	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_2$	5.4
190	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 (\text{N}) \text{P}$	3.5
176	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 \text{P}$	5.4
174	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3 (\text{NCH}_3) + \text{FePPFe}$	12.9
145	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNNCH}_3)_3$	16.2
130	$\text{FeP}(\text{H}_3 \text{CNN})$	4.4
116	FePNCH_3	18.9
101	FePN	7.4
60	PNCH_3	16.7
58	$\text{H}_3 \text{CNNCH}_3$	21.0
56	Fe	3.8
43	$\text{H}_3 \text{CNN}$	9.5

572 $\rightarrow$ 516 und 516 $\rightarrow$ 460 sind durch metastabile Peaks gesichert.

Erst nach dieser CO-Abspaltung schreitet der Zerfall auf 2 Wegen weiter:

Einmal entsteht unter weiterem CO-Austritt formal ein Eisenaddukt von $\underline{1}$: $\text{FeP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_3\text{PFe}$. Für die Stabilität der Fe-P-Bindung spricht, daß daraus kein Eisen abgespalten wird. Es fragmentiert analog zum Selenaddukt⁸⁾ nicht unter Abspaltung von NCH_3 wie $\underline{1}$, sondern von Azomethan zum intensivsten Bruchstück mit der Masse 290 ($\text{FeP}(\text{MeNNMe})\text{PFe}$). Dieses bildet sich auch auf dem anderen Wege, bei dem zuerst MeNNMe und anschließend CO abgespalten wird. Ab hier sind Uebergänge zwischen den Bruchstücken nicht mehr eindeutig zuzuordnen, da metastabile Peaks fehlen. Wahrscheinlich kreuzen sich mehrmals verschiedene Zerfallswege.

Während das erste Eisenatom noch leicht vom Phosphoratom abgespalten wird, um den Sechsringzerfall einzuleiten, läßt sich das zweite Eisenatom über mehrere Abbaustufen bis zu FePN^+ und Fe^+ verfolgen. Als nennenswerte Fe-freie Bruchstücke treten die Massen 60 und 58 auf. Aus dem Fragment mit der Masse 346 leitet sich eine weitere Zerfallsreihe über die "Dieisenkette" $\text{FeP}(\text{MeNNMe})\text{PFe}$ ab.

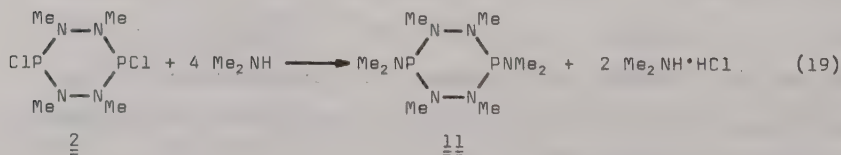
Die Fragmentierung des bicyclischen Gerüsts von $\underline{1}$ und seinen Addukten mit Sauerstoff, Schwefel und Selen ändert sich mit zunehmendem metallischen Charakter des Adduktpartners⁸⁾. Dieser Trend setzt sich bei dem echten Metall Eisen verstärkt fort. Eine Änderung im Fragmentierungsverhalten nach Komplexbildung wird auch für den Liganden in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ gefunden⁶¹⁾.

II. P_2N_4 -Sechsringsysteme

1. $P(III)$ -Verbindungen

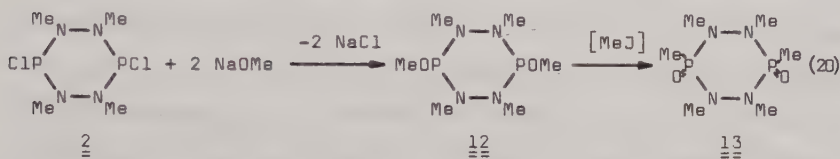
Halogenphosphine sind wie Organohalogenide, jedoch wesentlich leichter, nucleophilen Substitutionen zugänglich⁹⁾⁶²⁾, da der Angriff des Nucleophils über energetisch niedrig liegende leere d-Orbitale des Phosphors erfolgen kann. Bei der Darstellung von $(Me_2N)_3P$ 9 aus PCl_3 koordiniert Me_2NH am aciden Phosphor unter Bildung einer trigonal-bipyramidalen Anordnung als Zwischenstufe, aus der nach HCl -Austritt ein Aminophosphinderivat entsteht. Diesem genauer als Additions-Eliminierungs-Prozeß bezeichneten Vorgang wird energetische Hilfestellung durch Ammoniumsalzbildung zuteil⁹⁾.

Der Sechsring 2, der bei der Spaltung von 1 entsteht, ist einer analogen Aminolyse zugänglich und liefert nach (19) ein Phosphin-Derivat 11, in dem jeder $P(III)$ -Phosphor wie in 1 und 9 drei Stickstoffatome trägt.



Da 11 im Gegensatz zu anderen Derivaten von 2 flüssig ist, kann man für 11 eine unterschiedliche Struktur vermuten. 11 wurde bei der Bildung von 1 aus 9 und Dimethylhydrazin als Zwischenstufe vermutet (s. Abb. 1). Weil 11 mit $MeHN-NHMe$ rasch in 1 überführt werden kann, und auch 1 mit 9 nicht reagiert, konnte 11 dabei nicht gefaßt werden.

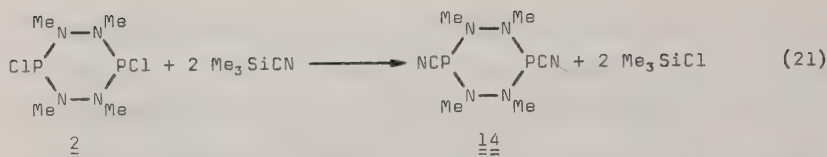
Um an Stelle des Halogens eine Methoxy-Gruppe einzuführen, ist die Alkoholyse von 2 wahrscheinlich nicht vorteilhaft, da die entstehende Säure eine Reaktion analog zur Arbusov-Umlagerung⁸⁹⁾ katalysieren könnte. Die heterogene Reaktion mit dem Methoxidanion führte zwar langsam, aber eindeutig in Benzol nach zwei Stunden zum Methoxy-Derivat 12, das MeJ-katalysiert leicht zum Phosphorylderivat 13 umlagert (20).



Die Ringstruktur der betrachteten Hydrazinophosphine 11 und 12 wirkt sich also auf die Substituierbarkeit und die Fähigkeit, zum vierfach koordinierten Phosphor umzulagern, nicht negativ aus. Einfache Dubletts im ¹H-NMR-Spektrum von 13 beweisen eine zumindest in der NMR-Zeitskala stereochemisch einheitliche Substanz.

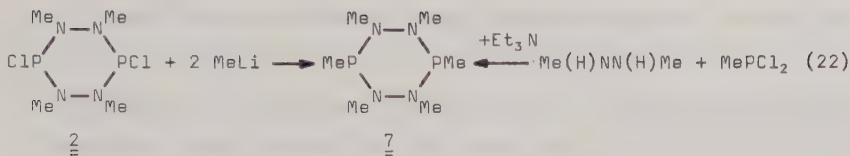
Daß Bor- und Phosphorhalogenide die Si-N-Bindung in Methylsilylaminen leicht unter Austritt von Me₃SiCl spalten können, ist seit langem bekannt und wird zur Synthese vieler neuer P-N- und B-N-Verbindungen benutzt³¹⁾⁶³⁾. Ebenfalls unter Abspaltung von Me₃SiCl aus einem Zwischenprodukt gelingt die Spaltung einer Si-C-Bindung in Me₃SiCN mit Borhalogeniden⁶⁴⁾. Kann diese Reaktion auf die Phosphorchemie übertragen werden, so ist die Einführung der Cyanogruppe leichter erreichbar als im heterogenen Verfahren mit AgCN⁶⁵⁾.

Das Reaktionsgemisch aus 2 und Me₃SiCN scheidet schon bei geringem Erwärmen gelbe, unlösliche Produkte ab. Jedoch erhält man bei RT durch entsprechende Verlängerung der Reaktionszeit oder ständiges Abpumpen des gebildeten Me₃SiCl das farblose, sublimierbare Cyanophosphin 14.



Da von 14 kein ^{14}N -NMR-Spektrum erhalten werden konnte, fehlt von dieser Seite auch ein Hinweis, ob die CN-Gruppe über den Stickstoff oder über Kohlenstoff an den Phosphor gebunden ist. In Cyclohexan verursacht 14 eine IR-Bande bei 2176/cm, die der CN-Gruppe zuzuordnen ist. Sie liegt etwas langwelliger als etwa in $\text{P}(\text{CN})_3$ oder $\text{MeP}(\text{CN})_2$, die bei 2204 bzw. 2210/cm absorbieren⁶⁶⁾, ist aber vergleichbar mit 2168/cm in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$ (in Hexan)⁷⁷⁾. Die gegenüber der CN- elektrone-
gativere Me_2N -Gruppe zieht wahrscheinlich induktiv Elektronendichte aus der benachbarten Cyanogruppe ab, der Bindungsgrad und die CN-Schwingungsfrequenz nehmen ab. Möglicherweise spielen auch π -Bindungs-
anteile und die Hybridisierung am Phosphor eine Rolle. So sind die Bindungswinkel CPC in $\text{P}(\text{CN})_3$ mit 94° relativ klein⁶⁷⁾. Auf jeden Fall scheint aber 14 wie $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$ in der Cyanoforn vorzuliegen. Bisher gibt es auch keine Beispiele für Isocyanophosphine.

Wird Halogen am Phosphor durch Methyl substituiert, so wird am Phosphor die Acidität verringert und die Nucleophilie erhöht. Beim Einsatz von Carbanionen ist jedoch Vorsicht geboten, denn die P-N-Bindung in Aminophosphinen kann durch Grignardverbindungen⁶⁸⁾ und Lithiumalkyle⁶⁹⁾ gespalten werden. Nur unterhalb von -70°C wird von MeLi in 2 allein die P-Cl-Bindung unter Bildung des permethylierten Sechsringes 7 angegriffen. Einfacher, aber in schlechterer Ausbeute kann 7 auch durch Dimethylhydrazinolyse von MePCl_2 nach (22) erhalten werden. Analog hierzu konnte 1 aus PCl_3 nur in unbefriedigender Ausbeute dargestellt werden⁷⁾.



Wurde 2 durch Methyllithium alkyliert, bei -70°C aufgearbeitet und in ein auf -70°C gekühltes Rohr sublimiert, dann fanden sich im ^1H -NMR-Spektrum des Sublimats neben den erwarteten zwei Dubletts für die NCH_3 - und PCH_3 -Gruppen im Verhältnis 2:1 zwei weitere Dubletts, wiederum im Verhältnis 2:1 (Abb. 3a), die bei RT innerhalb einer Stunde zu Gunsten des ersten Dubletts verschwanden (Abb. 3b). Wurde die Lösung von 7, die nur noch zwei Dubletts zeigte, wieder abgekühlt, so konnte bis -70°C keine Aufspaltung oder Zunahme der Linienzahl beobachtet werden.

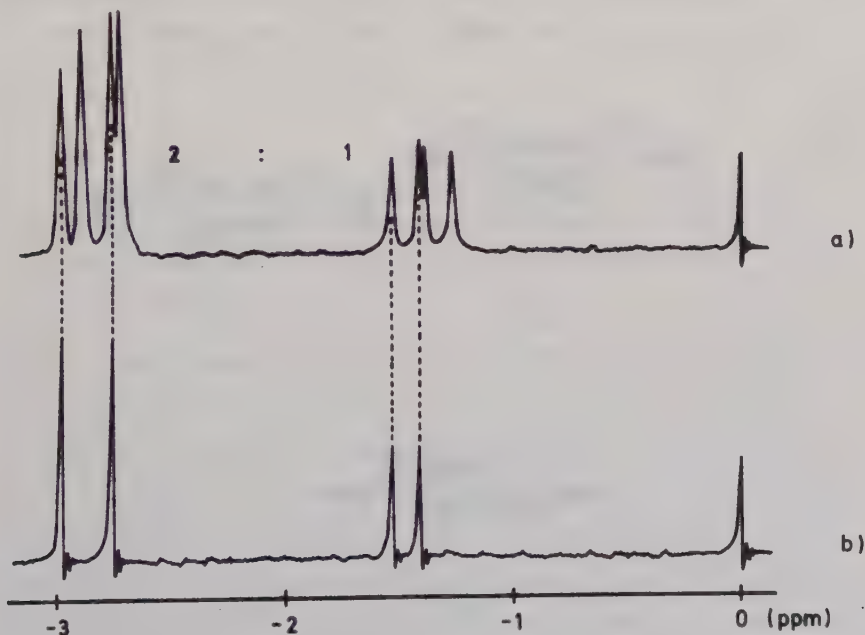
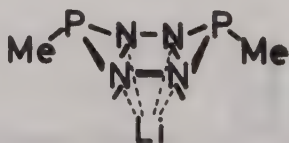
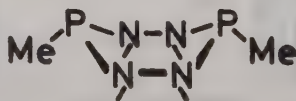


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung (22) a) bei -40°C b) zwischen 30°C und -50°C unverändert

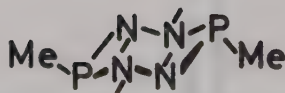
Zur Deutung dieses Befundes scheidet Koordination von Lithium am Phosphor oder Stickstoff aus, da in der filtrierten Reaktionslösung kein Lithium gefunden wird. Unterschiedliche Konformere, wie etwas Sesselform oder Wannenform könnten aber sehr wohl die Ursache dieses Phänomens sein. Nimmt man an, daß 7 eine ähnliche Struktur wie 2 hat, da Cl und CH₃ etwa denselben Raum erfüllen, also bei Normaltemperatur Sesselform, so könnte bei tiefen Temperaturen eine wannenähnliche Konformation durch Li-Koordination stabilisiert (s. Abb. 4a) oder zumindest vorgebildet werden, die nach Sublimation ohne Lithiumionen metastabil ist (s. Abb. 4b). Mit steigender Temperatur führt Inversion am Stickstoff zur stabileren Sesselform (Abb. 4c). Durch Abkühlen ist eine Rückkehr zur Wannenform nicht mehr begünstigt, da ein stabilisierendes Moment fehlt. Ein exakter Beweis für diese Annahme steht allerdings aus. Mit ihrer Hilfe können aber die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Methylprotonen in 7 gut erklärt werden.



(a)



(b)



(c)

Abb. 4: Verschiedene Konformere von 7

Das Massenspektrum des permethylierten Sechsrings 7 findet sich in Tab.14.

Tab.14 Massenspektrum von 7 bei 70 eV

m/e	Ion	Intensität
208	$H_3CP(H_3CNNCH_3)_2PCH_3$	47.6
193	$H_3CP(H_3CNNCH_3)_2P$	7.2
164	$H_3CP(NCH_3)(H_3CNNCH_3)P$	1.6
150	$H_3CP(H_3CNNCH_3)PCH_3$	14.4
135	$H_3CP(H_3CNNCH_3)P$	48.8
120	$P(H_3CNNCH_3)P$	0.9
118	$P(NCH_3)(H_3CNNCH_3)$	2.1
104	$H_3CP(H_3CNNCH_3)$	9.9
89	$P(H_3CNNCH_3)$	1.3
75	H_3CPNCH_3	11.6
74	$P(H_3CNN)$	17.0
60	$PNCH_3$	100.0
58	H_3CNNCH_3	3.1
46	H_3CP	3.6
43	H_3CNN	25.6

Die Uebergänge $208 \rightarrow 193$, $135 \rightarrow 104$, d.h. die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe aus dem Mutterion und eines P-Atoms aus dem Vierring unter CH_3 -Wanderung sind durch metastabile Peaks abgesichert.

Das intensivste Bruchstück ist wie bei den chlorierten bzw. bromierten P_2N_4 -Sechsringen 2 und 4 ein Fragment der Masse 60 : $PNCH_3$, auf das man die Massenspektren dieser Verbindungsreihe normieren kann. Diese Normierung erleichtert den Vergleich der Massen-Spektren von 2, 4 und 7. Danach nimmt die Stabilität des Molekülions von 4 über 2 nach 7 erheblich zu, entsprechend einer Zunahme der Stärke der Bindungen $P-Br < P-Cl < P-C$ ¹²⁴). 7 schlägt zwei Zerfallswege ein: Einmal wird erst eine Methylgruppe, dann unter Fünfringbildung $HN=CH_2$ abgespalten.

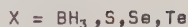
Zweitens geht unter Verlust von Azomethan die Ringstruktur verloren. Danach entsteht mit $m/e = 135$ das zweithäufigste Ion mit der relativen Intensität 48,8. Der zweite Weg ist also gegenüber dem ersten stark begünstigt.

Die Häufigkeit der Teilchen $XP(NMe)(MeNNMe)P$, die wahrscheinlich als Fünfringe vorliegen, nimmt, bezogen auf den Sechsering in den Spektren von $XP(NMeNMe)_2$ PX von $X = Br$ über Cl nach Methyl ab. Das Verhältnis Sechsering zu Fünfring-Fragment beträgt im Fall von $X = Br$ 1,7, wächst bei $X = Cl$ auf 12,7 und bei Methylsubstitution auf 29,7.

Man könnte daraus folgern, daß unter den Sechseringen der permethylierte besonders stabil sein sollte. Umgekehrt müßten halogenierte Fünfringe, insbesondere bromierte, relativ stabiler sein als deren Methyl-derivate. Auf die präparativen Konsequenzen dieser Hypothese wird im Abschnitt über Fünfringsysteme näher eingegangen werden.

2. P(V)-Verbindungen

Im Gegensatz zu 9, von dem zahlreiche Addukte mit Lewisäuren schon längere Zeit bekannt sind ^{49,20}), zeichnet sich der Bicyclus 1 durch verminderte Basizität aus ⁸). Diese wurde auf das starre Käfiggerüst von 1 zurückgeführt, das Winkeländerungen bei der Umhybridisierung nur beschränkt zuläßt. Der Sechsering 7 sollte, von sterischen Einflüssen her betrachtet, eine Mittelstellung einnehmen können zwischen dem Bicyclus 1 und spannungsfreien offenkettigen P(III)-N-Verbindungen. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Reaktion mit Schwefel überzeugend demonstriert. Während 9 mit Schwefel rasch, quantitativ und exotherm zu $SP(NMe_2)_3$ reagiert, muß 1 fünf Stunden in Xylol gekocht werden, damit sein Disulfid erhalten wird. Bei 7 genügt kurzes Erhitzen in siedendem Benzol.



Ist für die Selenaddition an 1 bei 80° frisch hergestelltes rotes Selen erforderlich, so reicht für 7 bereits die weniger reaktive schwarze Modifikation bei kürzerer Reaktionszeit aus. Obwohl 9 Tellur rasch aufnimmt, ist das Addukt dennoch nicht stabil, denn es zersetzt sich am Licht unter ständiger Tellurabscheidung, wohingegen 1 erst gar nicht mit Tellur zur Reaktion gebracht werden kann. Das Telluraddukt von 7 läßt sich zwar spektroskopisch nachweisen, die Isolierung scheiterte aber an der erhöhten Lichtempfindlichkeit. Beim Filtrieren einer Lösung schieden sich bereits schwarze Flocken von metallischem Tellur ab.

7 läßt sich zwar im Gegensatz zu zahlreichen anderen Phosphinen nicht mit Dimethylsulfoxid oxydieren⁷⁰⁾, doch führt der Umweg über den Sechsring 12 (s.S. 31) nach Arbusov-Umlagerung zum "Sauerstoff-Addukt".

BH₃ wurde aus THF-Lösung von 1, 9 und 7 rasch aufgenommen; anscheinend sind alle drei Phosphine starke Donoren, deren relative Reaktivitätsunterschiede bei dieser Umsetzung nicht ins Gewicht fallen. Das unterschiedliche Donorverhalten äußert sich in der B-P-Kopplungskonstanten, die ein direktes Maß für die B-P-Bindungsstärke ist⁷¹⁾. Sie nimmt von 96 Hz im BH₃-Addukt von 9 auf 86 Hz im BH₃-Addukt von 1 ab⁸⁾. Der analoge Komplex von 7 zeigt ein schlechter strukturiertes ¹¹B-Spektrum (Abb. 5). Es läßt sich am besten unter der Annahme erklären, daß J_{PB} = 70 Hz und J_{BH} = 112 Hz. Der erste Wert scheint etwas niedrig, doch ist bekannt, daß die Kopplungskonstante J_{PB} von der Bindungsstärke, d.h. von der Basizität des Phosphors abhängt⁷²⁾. Die Kopplungskonstante sollte also in den H₃B-Addukten abnehmen, wenn man von 1 und 9 auf 7 als Donor übergeht. Andererseits ist die Kopplungskonstante J_{BH} von

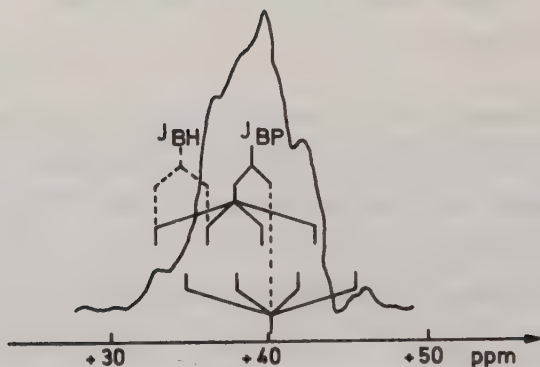
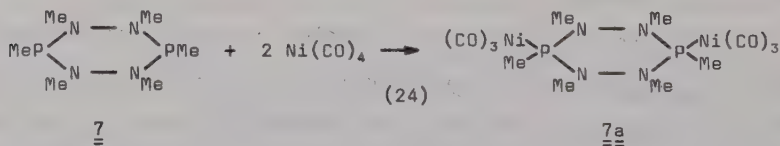


Abb. 5 ^{11}B -Spektrum des BH_3 -Adduktes von 7

der π -Acidität des Donors abhängig, vermutlich wegen hyperkonjugativer Effekte ⁷¹⁾. J_{BH} sollte zunehmen, da 7 sicherlich ein stärkerer π -Acceptor als 1 und 9 ist ⁷³⁾. Die gegebene Interpretation des ^{11}B -Spektrums steht daher in Einklang mit bekanntem Material.

Mit Nickelcarbonyl-Ueberschuß reagiert 7 in Benzol unter heftiger CO-Entwicklung zu einem farblosen, festen Komplex der Zusammensetzung $(\text{CO})_3\text{NiP}(\text{Me})(\text{MeNNMe})_2(\text{Me})\text{PNi}(\text{CO})_3$, der im Infrarotspektrum drei Banden bei 2078(s), 2009(vs) und 1963/cm(m) zeigt. Im Gegensatz zu vielen einfachen Phosphinen, die zu Komplexen mit der Symmetrie C_{3v} und zwei CO-



Banden führen ⁷⁵⁾, bedingt die geringe Symmetrie des Liganden 7 eine Erniedrigung der lokalen Symmetrie C_{3v} am Metall und damit eine Aufhebung der Entartung der CO-Schwingungen ⁷⁶⁾. Es werden daher drei CO-

Banden beobachtet. Die beiden äußeren Schwingungen zeigen Schultern bei 2072,5/cm und 1969,5/cm. Eine schwache Kopplung von CO-Schwingungen über das Ringgerüst von 7 scheint möglich und könnte der Grund der Aufspaltung sein.

Als im Vergleich zu 1 und 9 schwacher Donor und starker Acceptor bewirkt 7 die Verschiebung der CO-Frequenzen im Nickelcarbonylkomplex 7a zu höheren Wellenzahlen. Dies steht in Einklang mit Untersuchungen an Komplexen von $\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$ ⁷³). Die Methylgruppe liefert weniger Elektronendichte an den Phosphor als eine Aminogruppe. Da der Phosphor weniger π -rückbindende Nachbarn hat, kann er seinerseits mehr Elektronendichte vom Metall übernehmen und damit aus antibindenden Orbitalen des Carbonylrests abziehen, d.h. der CO-Bindungsgrad wird erhöht.

Die Verbindungsklasse der Hydrazinophosphin- P_2N_4 -Sechseringe ist also leicht zugänglich. Ihr chemisches Verhalten ist dem der entsprechenden Aminophosphine sehr ähnlich. Nucleophile Reagentien führen im stöchiometrischen Verhältnis zur Substitution am Phosphor unter Erhaltung der Ringstruktur, elektrophile führen unter formaler Oxidation zu Sechseringen mit vierbindigem Phosphor. In allen untersuchten Fällen bleibt die Sechseringstruktur erhalten; keine Reaktion führt zu Ringverengung oder -erweiterung. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem der bor- oder siliziumhaltigen, hydrazinverbrückten Sechseringe, die mehr oder weniger leicht in Fünfringe umzuwandeln sind ^{5,74}).

III. Offenkettige Diphosphanylhidrazine

Acyclische Hydrazinodiphosphine wurden beim Abbau bicyclischer und monocyclischer Verbindungen erhalten (vgl. S. 6). Ihre Untersuchung interessierte aus verschiedenen Gründen: 1.) bieten sich derartige Systeme zumindest theoretisch als Ausgangssysteme für Ringschlußreaktionen an, falls sie geeignete reaktive Gruppen an den Phosphor-Atomen

tragen, 2) kann die Reaktivität der P_2N_4 -Ketten mit der von P_2N_4 -Ring verglichen werden, 3) erlauben sie, den Einfluß auf das kernmagnetische Verhalten im P-N-N-P-Gerüst zu studieren.

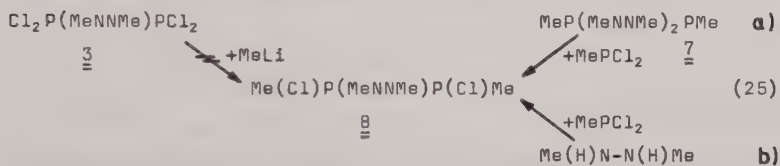
1. Darstellung und Reaktionen von Diphosphanhydrazinen

Die Reaktion von LiMe mit dem P_2N_4 -Sechsring 2 führte bei $-78^\circ C$ in Et_2O in hoher Ausbeute zu 7. Die Uebertragung dieser Reaktion auf $Cl_2P(MeNNMe)PCl_2$ 3 brachte erhebliche Komplikationen mit sich. So entstand zwar bei der Umsetzung von 3 mit 2 Mol LiMe (zufällig) die erwartete Menge an "LiCl". Aus dem Filtrat, das methylierte Produkte enthalten mußte, fiel aber ständig weiter Unlösliches aus.

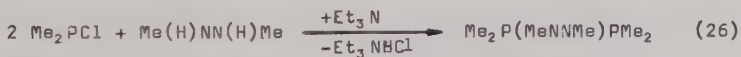
Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels konnte der nicht flüchtige Rückstand nicht mehr in Lösung gebracht werden. Das erwartete Produkt $Cl(Me)P(MeNNMe)P(Me)Cl$ 8 sollte diese Eigenschaft jedoch nicht aufweisen. Das Verhältnis C:N betrug im Reaktionsprodukt 3,7:1 - für 8 wird ein Verhältnis von 2:1 erwartet. Das bedeutet zusammen mit dem Chlorgehalt, daß in diesem Falle selbst bei $-78^\circ C$ die P-N-Spaltung noch mit der P-Cl-Spaltung konkurriert. Erklärbar wird dieses Verhalten, wenn man berücksichtigt, daß in 3 der Phosphor acider ist als in 2. Der Primärangriff des Carbanions Me^- erfolgt an 3 daher rascher, die nachfolgende Bindungslösung unspezifisch sowohl an der P-Cl- als auch an der P-N-Bindung. Eine andere Möglichkeit wäre vorstellbar, wenn das Primäraddukt mit einem anderen Molekül 3 unter P-P-Verknüpfung und gleichzeitiger Aethanentwicklung reagiert. Die Kombination beider Wege würde das C:N-Verhältnis und die Schwerlöslichkeit erklären. Die Methylierung von 3 führt jedenfalls nicht zu 8.

Der beim Abbau von 1 mit PCl_3 erhaltene P_2N_4 -Sechsring 2 ließ sich mit weiteren 2 Mol PCl_3 zur acyclischen Verbindung 3 umsetzen. (vgl. S.9) Geht man stattdessen von methyliertem Sechsring 7 aus und setzt mit dem Phosphorhalogenid $MePCl_2$ um, so tritt unter gleichen Bedingungen ebenfalls Ringöffnung ein. Als einziges Produkt wird 8 in fast quantitativer Ausbeute nach (25) erhalten. Wählt man andere Mol-Verhältnisse der Reaktionspartner, so läßt sich ebenfalls nur 9 sowie nicht umgesetztes Ausgangsmaterial isolieren.

Acide Phosphorhalogenide, auch alkylierte, sind also in der Lage, P-N-Bindungen zu spalten. Zwischenstufen lassen sich, genau wie in den schon beschriebenen Fällen (s.S. 8), auch hier bei den methylierten Derivaten nicht isolieren oder spektroskopisch nachweisen. Im Gegensatz zur Dimethylhydrazinolyse von PCl_3 zu 1⁷⁾ führt die analoge Reaktion von MePCl_2 in relativ guter Ausbeute (67%) zu 8. Trotz schlechterer Ausbeute gegenüber dem Verfahren (25a) ist die Methode (25b) vorzuziehen, da nur ein Reaktionsschritt zu durchlaufen ist.

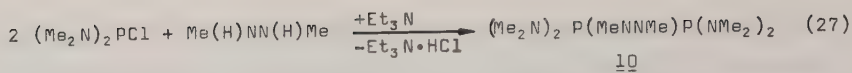


Die Dimethylhydrazinolyse von Me_2PCl ergibt in guter Ausbeute nach (26) die permethylierte Kette $\text{Me}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PMe}_2$ 27.



Obwohl die Verbindung 27 keine Halogenatome enthält, ist sie deshalb nicht weniger hydrolyse- und oxydationsempfindlich. So gelang es nicht, sie als Flüssigkeit per Injektion ins Massenspektrometer zu bringen. Nur wenn 27 ohne Berührung mit Metall durch den Ganzglaseinlaß eingeschleust wird, kann man die Zersetzung umgehen. Die bei Hydrazinphosphinen ausgeprägte Aggressivität ist bei 27 noch gesteigert. Silikonfett wird innerhalb eines Tages aus Schliffen gelöst.

Die Dimethylhydrazinolyse von Halogenphosphinen zur Synthese neuer P-N-Bindungen ist auch auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ übertragbar. Wird das Halogenphosphin vorgelegt und gekühlt, so wird die konkurrierende Umaninierung zugunsten der Aminolyse zurückgedrängt und das Aminophosphin 10 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ in 63 % Ausbeute nach (17) erhalten.



Es verhält sich chemisch und spektroskopisch wie ein einfaches Amino-phosphin. Allerdings werden als Nebenprodukte die cyclisierten Hydrazinophosphine 11 und 1 (3 bis 4%) gefunden. Wiederum zeigt sich hier das große Bildungsbestreben von Sechsringen, vor allem im Gerüst von 1. Damit dürfte 10 neben 11 als Zwischenstufe bei der Dimethylhydrazinolyse von 9 belegt sein. Die leichte Ueberführbarkeit von 10 in 1 erklärt jetzt auch, warum man es bei der Darstellung von 1 nicht auffinden kann.

2. Massenspektren

Die Massenspektren der Tetrahalogendiphosphine 3 und 5 wurden bereits besprochen. Im folgenden wird der Einfluß der schrittweisen Methylsubstitution auf das Fragmentierungsverhalten untersucht.

In den halogenreichen Verbindungen 3 und 5 werden bei 70 eV die Molekülonen nicht beobachtet. Verringert man den Halogengehalt, so erhöht sich die Stabilität der ionisierten Moleküle. Demnach treten keine metastabilen Peaks auf, die gesicherte Zuordnung von Fragmentierungsschritten zuließen. Doch läßt sich feststellen, daß vorhandenes Halogen zuerst abgespalten wird. Methylgruppenverlust wird dann nur in untergeordnetem Maße beobachtet. Die Stärke der P-C-Bindung führt sogar dazu, daß bei Fehlen von Halogen eher noch eine P-N-Bindung gelöst wird. In diesem Sinn ist beim Abbau von 8 nach vorhergehendem Verlust von H_3CP das intensivste Ion $\text{H}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$. Die P-N-Spaltung ist auch bei 27 neben der N-N-Spaltung stark begünstigt. Die große Stärke der P-C-Bindung scheint bei 27 zu dem etwas eigenartigen Bruchstück mit der Masse 59 und der höchsten Intensität zu führen, das wahrscheinlich $[\text{H}_2\text{C}=\text{P}\equiv\text{N}]^+$ ist. Die stickstofffreien Bruchstücke PCl_2 bzw. $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ sind ziemlich häufig, nicht aber

das analoge ClPCH_3 . Vermutlich entstehen diese Teilchen auf verschiedenen Zerfallswegen.

Tab. 15 Massenspektren der Verbindungen 8 und 27 bei 70 eV

Verbindung	m/e	Ion	Intensität
<u>8</u>	220	$(\text{H}_3\text{C})\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{PCl}(\text{CH}_3)$	14.9
	185	$(\text{H}_3\text{C})\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{PCH}_3$	40.0
	170	$(\text{H}_3\text{C})\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$	4.6
	155	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$	2.0
	139	$(\text{CH}_3)\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$	100.0
	110	$(\text{H}_3\text{C})\text{ClPNCH}_3$	51.5
	104	$\text{H}_3\text{CP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$	27.8
	90	PNNP	11.3
	81	H_3CPCl	4.4
	75	H_3CPNCH_3	4.1
	60	PNCH_3	72.0
	58	H_3CNNCH_3	5.1
	43	H_3CNN	5.9

m/e bez. auf ^{35}Cl ; der Uebergang $139 \rightarrow 110$ ist durch einen metastabilen Peak gesichert.

<u>27</u>	180	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_2$	4.5
	165	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{PCH}_3$	7.3
	135	$\text{H}_3\text{CP}(\text{H}_3\text{CP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P})$	0.5
	120	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$	2.0
	119	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$	19.1
	90	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{PNCH}_3$	62.8
	75	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{PN}$	10.0
	61	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$	72.0
	60	PNCH_3	39.1
	59	$\text{H}_2\text{CPN} (?)$	100.0
	58	H_3CNNCH_3	12.3
	45	PN	51.8
	43	H_3CNN	57.3

IV. Fünfringsysteme

1. Vorüberlegungen zur Stabilität

Von den fünfgliedrigen Heterocyclen mit Phosphor und Stickstoff als Ringglieder seien die Oxazaphospholane ⁷⁸⁾, Oxazaphospholene ⁷⁹⁾, Diazaphospholidine ⁸⁰⁾ und das Triazaphospholen ⁸¹⁾ genannt (s. Abb. 6). Ihnen ist gemeinsam, daß sie mindestens ein Ring-Kohlenstoffatom enthalten, das scheinbar für die Stabilität des Systems erforderlich ist.

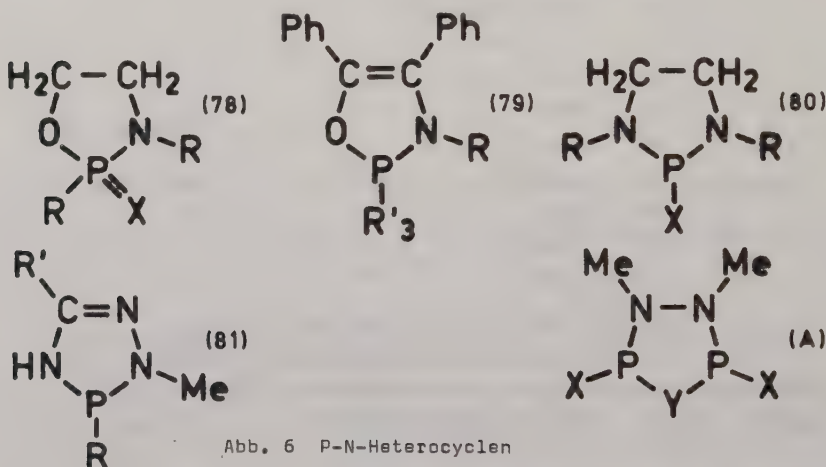


Abb. 6 P-N-Heterocyclen

Kohlenstofffreie Fünfringe vom Typ (A), die Phosphor(III) enthalten, sind bisher in der Literatur nicht bekannt. Dies überrascht zunächst insofern, als die entsprechenden Sechsringe leicht zugänglich sind. Ringspannungseffekte sollten die Bildung der P-haltigen Fünfringe nicht unbedingt erschweren, denn Phosphor(III) ist in seinen Bindungswinkeln ziemlich flexibel ⁸²⁾.

Eine bedeutsamere Rolle könnte elektronischen Effekten zukommen. Betrachtet man einmal nur den unteren Teil von (A), etwa in Form der Moleküle $X_2P-Y-PX_2$, so ist die kinetische Stabilität dieser spannungsfreien Ketten sehr stark abhängig von der Natur der Gruppen X und Y. Wählt man als Rest X Fluor, so nimmt die Stabilität in der Reihe $Y = NCH_3 > S > O$ ab^{83,84,85}). $F_2P-O-PF_2$ zersetzt sich rasch bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von PF_3 , während sich $F_2P-N(CH_3)-PF_2$ dabei gut handhaben läßt. Die Stabilität nimmt in gleicher Weise für $X = Cl$ ab. In dieser Reihe ist bisher nur $Cl_2P(NMe)PCl_2$ bekannt. Wählt man für X Alkylreste, so sind die Verbindungen des Typs $R_2P-Y-PR_2$ nicht mehr existent. Die Bildung fünfwertiger Phosphorverbindungen dominiert nun, wie etwa an den Diphosphinoxiden $R_2P-P(O)R_2$ deutlich wird⁹⁹). Verbindungen mit dem Strukturelement $P-Y-P$ bilden sich im Gegensatz zu $Y=P-P$ anscheinend immer dann, wenn elektronegative Substituenten X anwesend sind⁹⁶⁻⁹⁸).

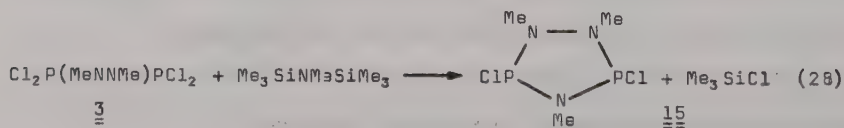
Aus diesen Gründen sollte ein Fünfring vom Typ (A) mit $X = Cl$ und $Y = NMe$ stabiler sein als ein Cyclohexan mit elektropositiveren Resten. Bei der Fragmentierung der Sechsringe 2 und 7 im Massenspektrometer tritt das durch Verlust von NCH_3 entstandene Fünfringsystem mit größerer Häufigkeit bei $ClP(NMe-NMe)_2PCl$ auf als bei $MeP(NMe-NMe)_2PMe$. Zwar gibt ein Massenspektrum nur Auskunft über die Stabilität der angeregten Zustände, doch ist die Parallele trotzdem interessant. Die diskutierten Überlegungen galt es experimentell zu überprüfen. Zur Darstellung von P_2N_2Y -Fünfringen bieten sich zwei Wege an. Einmal kann man von Verbindungen ausgehen, die den Molekülteil $XPYPX$ enthalten und mit Dimethylhydrazin den Ring schließen. Im anderen Fall hat man das Bruchstück $XP(NMe-NMe)PX$ vorzubilden und muß dann den Teil Y einfügen. Der letzte Weg wurde in der vorliegenden Untersuchung bevorzugt.

2. Triaza-diphospholidine

2.1 1,2,4-Trimethyl-3,5-dichlor-1,2,4-triaza-3,5-diphospholidin

Als reaktive, gut substituierbare Gruppen bieten sich in der Phosphorchemie Halogene an. Der naheliegende Versuch, aus dem Hydrazinophosphin $\text{Cl}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PCl}_2$ 3 mit Methylamin zum Ringschluß zu kommen, führte zu undefinierten Festprodukten, vermutlich wegen der großen und unspezifischen Reaktivität des Amins. Als vorzügliches Mittel zur Synthese von Phosphor-Stickstoff-Bindungen hat sich seit langem die Spaltung von Si-N-Bindungen, z.B. von $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$, durch Phosphorhalogenide ³¹⁾ bewährt. Geht man von einem Disilazan, z.B. Heptamethyldisilazan, aus, so bildet sich zuerst unter Austritt der stabilen Molekel Me_3SiCl ein Silaphosphazan $=\text{P}-\text{N}(\text{Me})-\text{SiMe}_3$. Die Spaltung der zweiten Si-N-Bindung ist im Gegensatz zur Spaltung der ersten Si-N-Bindung stark abhängig von der Acidität des angreifenden Phosphorhalogenids ⁸⁶⁾. Häufig ist es möglich, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur die Umsetzung zu beschleunigen bzw. überhaupt erst in Gang zu setzen.

In siedendem Benzol ergab die Reaktion von 3 mit $\text{Me}_3\text{SiNMeSiMe}_3$ außer Me_3SiCl nur gelbe, unlösliche Produkte. Das ist nicht ganz unerwartet, denn ein zunächst gebildetes Silaphosphazan kann mit einem weiteren Molekül 3 reagieren und somit unter ständiger Kettenverlängerung zu P-N-Polymeren führen. In guter Ausbeute gelingt jedoch die Cyclisierung nach (28), wenn man bei 20°C arbeitet und dafür eine längere Reaktionszeit in Kauf nimmt.



Offenbar hat bei tieferen Temperaturen die wahrscheinlich primär gebildete Silaphosphazankette $\text{Cl}_2\text{P}-\text{NMe}-\text{NMe}-\text{PCl}-\text{NMeSiMe}_3$ genügend Zeit,

eine für die intramolekulare Silazanspaltung günstige Konformation einzunehmen. Bei 80°C scheint hingegen die intermolekulare Reaktion mit dem nächsten Molekül schneller zu verlaufen.

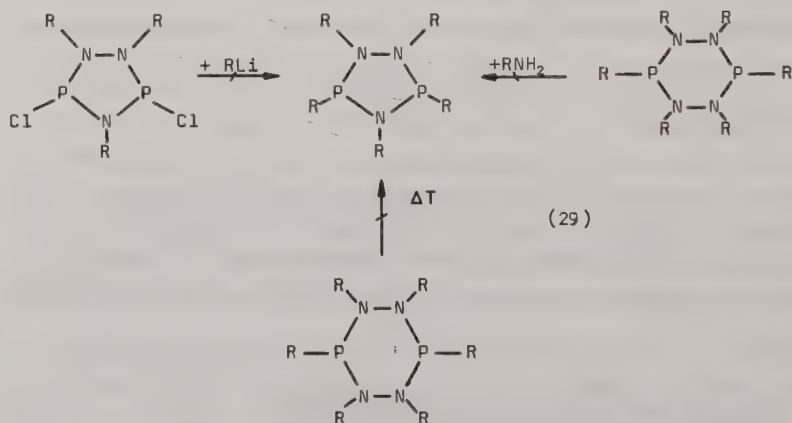
Allerdings kann auf Grund des vorliegenden Materials ein Synchronprozeß nicht ausgeschlossen werden, doch ist das nicht so wahrscheinlich, da die Ausgangskomponenten in einem hoch geordneten Ubergangszustand zusammentreffen müßten. Für den Mechanismus der Silazanspaltung wird ein Additions-Eliminierungsmechanismus vorgeschlagen, gemäß dem sich das unter P-N-Koordination gebildete Primäraddukt^{+) unter Abspaltung von Me₃SiCl stabilisiert⁸⁷⁾. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß die Reaktivität der Phosphorhalogenide mit steigender Acidität zunimmt. Ein Synchronprozeß für die Disilazanspaltung dieses Beispiels ist aus Entropie-Gründen recht unwahrscheinlich, da hierzu ein Ubergangszustand aus sieben Atomen mit hoher Ordnung gebildet werden müßte.}

2.2 Pentamethyl-1,2,4-triaza-3,5-diphospholidin

Im Sechsering ClP(MeNMe)₂PCl 2 können die Chlor-Atome gegen Methylgruppen bei -78°C in hoher Ausbeute substituiert werden, ohne daß man Nebenprodukte erhält. Lägen analoge Bindungsverhältnisse in 15 vor, dann müßte diese Substitutionsreaktion leicht übertragbar sein. Der Versuch, 15 bei -78°C mit LiMe zu methylieren, erbrachte aber einen nicht flüchtigen, schlecht löslichen, weißen Festkörper, ähnlich dem Methylierungsprodukt von 3. Dessen Elementaranalyse zeigt, daß in ihm doppelt so viele Methylgruppen wie N-Atome vorliegen, d.h. neben der P-Cl-Bindung werden in nicht unerheblichem Maße unter Ringöffnung auch PN-Bindungen angegriffen. Das könnte als Hinweis gewertet werden, daß die Struktur der Sechsringe energetisch günstiger ist als die von Fünfringen. Um dieser Vermutung nachzugehen, ist es nötig, einen Zugang zu dieser auch aus spektroskopischer Sicht interessanten Verbindungsklasse zu finden.

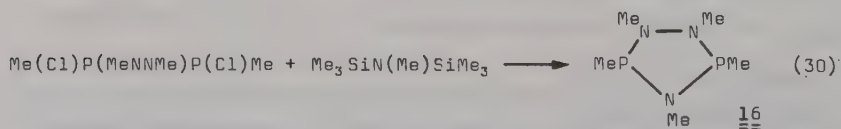
^{+) Bei der Silazanspaltung mit BF₃ konnte ein Primäraddukt isoliert werden.¹³⁶⁾}

Sechsringe, die spontan oder durch Amin-Einfluß in Fünfringe umlagern, kennt man aus der Chemie der Hydrazinoborane ⁵⁾. In Analogie dazu wurde versucht, den Sechsring 7 mit Aminen zu einem Derivat von 16 umzusetzen.



Es führte weder die Umsetzung von 7 mit Anilin unter Rückflußbedingungen noch mit Methylamin oder n-Butylamin im Bombenrohr bis 140°C erfolgreich zu Fünfringsystemen. Außerdem gelang es nicht, durch thermische Zersetzung von 7 eine Umlagerung zum fünfgliedrigen Ring zu erreichen. Ab 140°C beginnt die Zersetzung des Sechsrings, ohne daß andere, niedermolekulare Ringsysteme entstehen. Damit ist natürlich nicht entschieden, ob der Sechsring das thermodynamisch günstigere System ist, oder ob er nur aus kinetischen Gründen stabil ist.

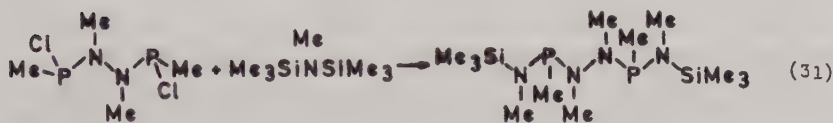
Der unter (28) angegebene Weg zur Synthese von Fünfringen über die Silazanspaltung ist auch für das permethylierte Derivat gangbar gemäß (30).



Der Ringschluß gelingt bei RT in wenigen Stunden in guter Ausbeute.

Man erhält 16 als farblose, i.Vak. flüchtige Flüssigkeit, die sich bei -20°C längere Zeit unzersetzt aufbewahren läßt.

Die Silazanspaltung mit dem Phosphorhalogenid 8 gelingt praktisch ebenso leicht wie mit dem sicher acideren Chlorphosphin 3. Man muß das als Hinweis darauf werten, daß die Geschwindigkeit der Si-N-Spaltung nicht nur von der Primäradduktbildung abhängt. Wird ein Ueberschuß an Heptamethyldisilazan verwendet, so läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum entgegen (31) neben dem Fünfring 16 nur nicht umgesetztes Ausgangsmaterial nachweisen. Man kann daraus schließen, daß die Spaltung der zweiten Si-N-Bindung schneller verläuft als die der ersten.



3. Diazathiadiphospholidine

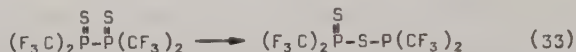
3.1 3,5-Dichlor-1,2-dimethyl-1,2-diaza-4-thia-3,5-diphospholidin

Die Si-S-Bindung in Silthianen ist mit Phosphorhalogeniden spaltbar, ebenfalls unter Austritt von Me_3SiCl . In Disilthianen und cyclischen Silthianen ist eine weitere Si-S-Bindung durch PCl_3 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ spaltbar (32). Mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ wird ein Diphosphinsulfid unbekannter Struktur erhalten ⁸⁸⁾.



Wenn tatsächlich beide Si-S-Bindungen in Hexamethyldisilthian mit 3 reagieren, gilt es zu klären, ob sich nach (34) ein schwefelverbrücktes Bisphosphin bildet oder ob es in Analogie zur Michaelis-Arbusov-Reaktion ⁸⁹⁾ in ein Monosulfid eines Diphosphins übergeht. Solche Reak-

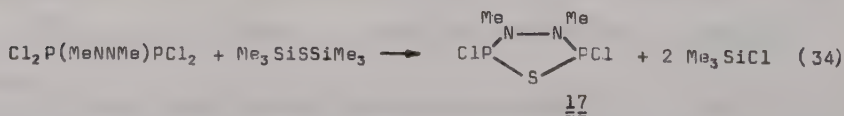
tionen wurden zwar bei Aminophosphinen noch nicht beobachtet, doch wurde bei der Umsetzung des ambivalenten Anions $(\text{EtO})_2\text{P}^{\ominus}\text{S}$ mit $\text{ClP}(\text{OEt})_2$ die Verbindung $(\text{EtO})_2\text{P-S-P}(\text{OEt})_2$ erhalten, die keine Arbustov-Umlagerung erleidet⁹⁰⁾. Elektronegative Gruppen tragende Diphosphine gehen sogar eine Anti-Arbustov-Umlagerung ein^{91,92,93)}, etwa nach (33):



Es scheint, daß durch den Abzug von Elektronendichte vom Phosphor dessen Nucleophilie verringert wird, so daß die Vierfachkoordination nicht mehr bevorzugt ist; Quaternierung von dreibindigem Phosphor bringt häufig einen großen Energiegewinn⁹⁴⁾, der mit der Nucleophilie bzw. der Basizität des P-Atoms gekoppelt ist.

Selbst wenn bei der Umsetzung von 3 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ die Bildung des P-S-P-Strukturelements bevorzugt ist, steht vor dem Ringschluß noch ein anderes Hindernis. Die zweite Si-S-Spaltung könnte zur Kettenverlängerung führen oder erst bei höheren Temperaturen einsetzen. Für die thermische Stabilität des erwarteten Fünfrings 17 kann angenommen werden, daß sie geringer ist als bei 15 (vgl. S.45), wenn Ringspannungseffekte keine Rolle spielen.

Die zweite Si-S-Spaltung verläuft bei Raumtemperatur genügend schnell. Sie kann durch ständiges Entfernen des sich bildenden Me_3SiCl aus der Reaktionslösung beschleunigt werden. Mithin gelingt es leicht, die Reaktion gemäß (34) zu führen. Es entsteht 17, eine farblose Flüssigkeit,



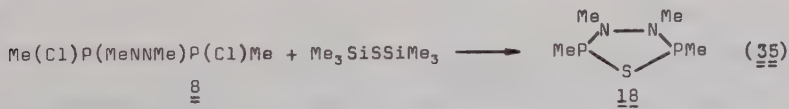
die in 69% Ausbeute isoliert werden konnte.

Die im Vergleich zu 15 geringere Stabilität von 17 äußert sich in seiner bei RT langsamen, bei 50° raschen Zersetzung zu unlöslichen Fest-

produkten und 3. Die Anwesenheit von 3 im Zersetzungsprodukt wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angedeutet. Durch Zugabe von $\text{Me}_3\text{Si-S-SiMe}_3$ läßt es sich laut $^1\text{H-NMR}$ wieder in 17 überführen.

3.2 Tetramethyl-1,2-diaza-4-thia-3,5-diphospholidin

Da die Methylierung von 15 mit LiCH_3 nicht gelang, wurde der permethylierte Fünfring 18 wie 16 aus 8 hergestellt. Da die Geschwindigkeit der Silthianspaltung wie die der Silazenspaltung von der Acidität des Phosphorhalogenids abhängt, und nach 1. die permethylierten $\text{P}_2\text{N}_2\text{Y}$ -Fünfringe thermisch instabiler sein sollten als die chlorhaltigen Diphospholidine, werden die experimentellen Schwierigkeiten bei der Synthese von 18 verständlich. Unter 50°C verläuft die Disilthianspaltung ziemlich langsam. Bei 78°C gelingt sie in befriedigender Weise, aber es wird nur ein weißer unlöslicher Festkörper erhalten. Hält man die Reaktionstemperatur 10°C unter dem Siedepunkt von Benzol, dann ist einerseits die Geschwindigkeit der Si-S-Spaltung hinreichend, andererseits aber auch die Thermostabilität von 18 noch ausreichend. Daher werden nur wenige Zersetzungsprodukte erhalten. Unter diesen Bedingungen fällt 18 als farblose Flüssigkeit in 66% Ausbeute, aber nicht mehr so rein wie 17 an. Bei Raumtemperatur geht 18 allmählich in ein weißes, zähes Produkt über. Die Bildung von 8 in Analogie zur Zersetzung von 17 wird dabei nicht mehr beobachtet.



4. Oxadiazadiphospholidine

4.1 2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diphospholidin

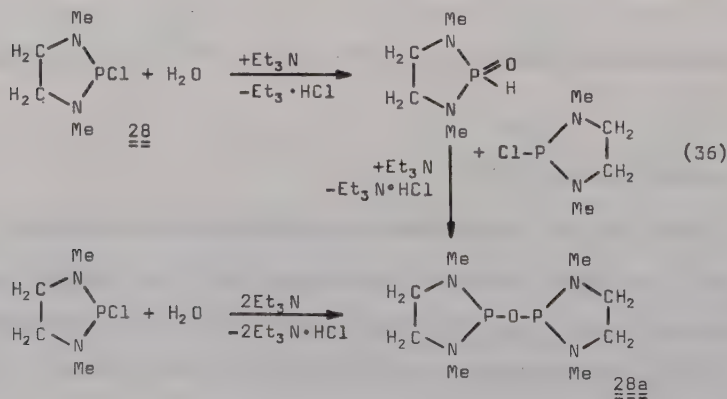
Man könnte nun verallgemeinernd erwarten, daß sich das bewährte und experimentell elegante Verfahren der Element-Silicium-Bindungsspaltung auch auf die Silicium-Sauerstoff-Bindung in Siloxanen übertragen läßt,

zumal es gelingt, mit $P(O)Cl_3$ eine Si-O-Bindung in Hexamethyldisiloxan anzugreifen⁹⁵⁾. Bringt man dieses jedoch mit 3 bei $80^\circ C$ zur Umsetzung, so läßt sich auch nach 48 Std. im 1H -NMR-Spektrum keine Veränderung beobachten.

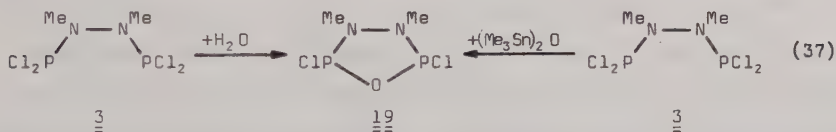
Bisher waren Verbindungen des Typs $X_2R-O-PX_2$ bekannt, die als Reste $X =$ Fluor oder RO , also stark elektronegative Gruppen enthalten^{85,96,97,98)}. Steht für X Methyl oder Phenyl, dann liegt die Verbindung nur in der isomeren Form $R_2(O)P-PR_2$ vor.

Die Hydrolyse von $(C_6H_5)_2PCl$ in Gegenwart von Triäthylamin führt über die Stufe $(C_6H_5)_2PH(O)$ bzw. $(C_6H_5)_2P \xrightarrow{O} O$ nur zu $(C_6H_5)_2(O)P-P(C_6H_5)_2$, nicht zum Strukturelement $=P-O-P=$ ⁹⁹⁾. Es erhebt sich nun die Frage nach der Stellung des Stickstoffs in der Reihe X . Ist er in Aminophosphinen genügend elektronegativ, um die Vierfachkoordination für den Phosphor unattraktiv zu machen? Bekanntlich verfügt der Phosphor gerade in Aminophosphinen über erhöhten nucleophilen Charakter¹⁰⁰⁾. Dafür werden P-N- π -Rückbindungseffekte verantwortlich gemacht. Folglich könnte das OPP-Isomere durchaus bevorzugt werden.

Die kontrollierte Hydrolyse von 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3-diaza-2-phospholidin 28 liefert den Fünfring $(H_2CNMe)_2PH(O)$ ¹⁰¹⁾ mit Phosphor der Koordinationszahl 4; dieser reagiert mit 28, ebenso wie 2 Mol 28 mit 1 Mol H_2O , zu $(H_2CNMe)_2P-O-P(MeNCH_2)_2$ nach Gleichung (36).



Der Strukturbeleg für 28a folgt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum. Es findet sich nur ein Peak bei -121.1 ppm, im typischen Bereich von dreifach koordinierten Aminophosphinen. Kein Hinweis deutet auf einen Vertreter des Typs $=\text{P}-\text{P}(\text{O})=$. Man muß daher annehmen, daß die Verbindung $\text{X}_2\text{P}-\text{O}-\text{PX}_2$ zumindest in einer kinetisch kontrollierten Reaktion entsteht, wenn X ein stickstoffhaltiger Ligand ist. Bis zur Destillationstemperatur von 120°C ist 28a stabil gegenüber einer Umlagerung in das Diphosphinmonoxid $\text{X}_2\text{P}(\text{O})-\text{PX}_2$. Damit sind durch die geradezu simple Umsetzung mit Wasser Phosphor(III)-Sauerstoff-Verbindungen zugänglich. Im Diphosphanylharnazin 3 ist der Phosphor von nur einem Stickstoffatom umgeben. Da aber Chlor elektronegativer als Stickstoff ist, sollte die Gruppierung $=\text{P}-\text{O}-\text{P}=$ wie in 19 stabil gegen eine Umlagerung vom Arbusov-Typ sein.

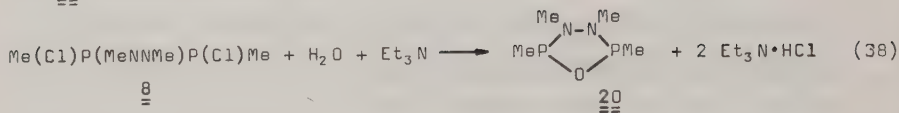


Der Ringschluß von 3 zu 19 gelingt zwar nicht über die Siloxanspaltung, wohl aber durch kontrollierte Hydrolyse in guter Ausbeute (55%). Diese Cyclisierung läßt sich aber auch mit Hexamethyldistannoxan bei RT durchführen, da die $\text{Sn}-\text{O}$ -Bindung leicht spaltbar ist. Die Abtrennung von 19 vom entstandenen Me_3SnCl gelingt aber nicht zufriedenstellend. Die im Vergleich zu 17 höhere thermische Empfindlichkeit von 19 erfordert rasches Aufarbeiten und Aufbewahren von 19 bei tiefen Temperaturen. Bei RT bildet sich aus 19 neben wahrscheinlich polymeren Produkten die Ausgangsverbindung 3 zurück. Dies belegen NMR-Spektren und die erneute Überführbarkeit des Zersetzungsproduktes mit H_2O in 19.

4.2 Tetramethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diphospholidin

Wird 8 mit einem Mol Wasser in Gegenwart von Et_3N gemäß (38) hydrolysiert, so entsteht die berechnete Menge Niederschlag an Triäthylammoniumchlorid. Die Reaktionslösung liefert ein ^1H -NMR-Spektrum, das dem

für 20 erwarteten entspricht:



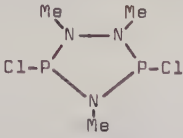
Engt man diese Lösung ein, um 20 zu isolieren, so bleibt ein schlecht löslicher Festkörper von schwammähnlichem Aussehen zurück. Die hohe Luftempfindlichkeit des Produkts und seine geringe Flüchtigkeit weisen daraufhin, daß noch dreibindiger Phosphor in einer "polymeren Masse" vorliegt. Da auch die analytische Zusammensetzung genau der von 17 entspricht, ist anzunehmen, daß mit zunehmender Konzentration die 20 - Moleküle miteinander reagieren - wahrscheinlich unter Ringöffnung. Die Stabilität der $\text{P}_2\text{N}_2\text{Y}$ -Fünfringsysteme erreicht mit der Verbindung 20 ein Minimum. Die Ausführungen von Abschnitt 1. über die Stabilität sind damit bestätigt: In der Reihe 15 bis 20 werden die Ringe instabiler, wobei solche mit P-Cl-Bindungen stabiler als jene mit CH_3 -P-Bindungen sind. Außerdem weisen Oxaderivate eine geringere Stabilität auf als Thia-derivate. Die Triazadiphospholidine repräsentieren die stabilsten Glieder dieser Reihe.

5. Massenspektren der Diphospholidine

Unterschiedliche Stabilität wird für die Fünfringe 15 bis 19 auch unter Elektronenstoßbedingungen beobachtet, wie die Massenspektren in Tab. 16 zeigen. Chlorhaltige Fragmente sind durch das $^{35},^{37}\text{Cl}$ -Isotopenmuster identifiziert. Metastabile Peaks als Beleg für Fragmentierungsmuster werden nur vereinzelt gefunden. Massenangaben beziehen sich auf das Isotop ^{35}Cl .

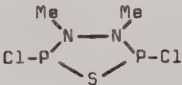
Tab. 16 Massenspektren der Diphospholidine 15 bis 19 bei 70 eV

m/e	rel.Intensität	Ion
-----	----------------	-----



15

219	11.0	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)(\text{NCH}_3)\text{PCl}$
184	23.7	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)(\text{NCH}_3)\text{P}$
145	3.1	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)(\text{NCH}_3)\text{P}$ (m/2e=74.5)
155	2.7	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$
124	10.4	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$
120	3.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$
93	17.1	ClPNCH_3
89	9.0	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$
60	100.0	PNCH_3
58	4.5	H_3CNNCH_3
43	35.5	H_3CNN



17

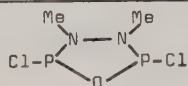
222	15.6	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{SPCl}$
190	0.7	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{PCl}$
187	5.3	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{SP}$
155	1.0	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$
152	4.2	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{SP}$
124	28.4	$\text{ClP}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$
110	3.5	$\text{ClPNCH}_3 \cdot \text{H} ?$
95	4.2	ClPNCH_3
94	3.2	PSP
63	22.0	PS
60	100.0	PNCH_3
58	36.1	H_3NNCH_3
43	79.0	H_3CNN

Für den Uebergang 145 → 120 existiert ein metastabiler Peak

Forts. der Tab. 16

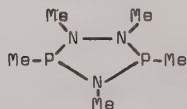
m/e rel.Intensität

Ion



19

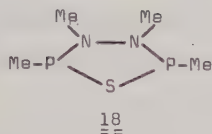
206	30.4	ClP(H ₃ CNNCH ₃)OPCl
191	1.5	ClP(H ₃ CNN)OPCl
171	28.5	ClP(H ₃ CNNCH ₃)OP
148	2.9	ClPOPCl
124	6.9	ClP(H ₃ CNNCH ₃)
109	1.3	ClP(H ₃ CNN)
66	3.0	ClP
60	100.0	PNCH ₃
58	12.0	H ₃ CNNCH ₃
47	21.6	PO
43	71.0	H ₃ CNN



16

179	53.9	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)(NCH ₃)PCH ₃
164	100.0	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)(NCH ₃)P
150	7.7	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)PCH ₃
135	30.8	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)P
121	12.8	H ₃ CP(NCH ₃)PCH ₃
118	4.1	P(H ₃ CNNCH ₃)(NCH ₃)
106	34.5	H ₃ CP(NCH ₃)P
104	6.7	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)
92	13.8	H ₃ CPPCH ₃
91	4.1	P(NCH ₃)P
89	15.4	P(H ₃ CNNCH ₃)
75	11.3	H ₃ CPNCH ₃
74	10.8	P(H ₃ CNN)
76	41.0	PNP
60	100.0	PNCH ₃
58	6.7	H ₃ CNNCH ₃
46	7.7	H ₃ CP
43	22.6	H ₃ CNN

Forts. der Tab. 16



m/e	rel. Intensität	Ion
182	30.8	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)SPCH ₃
167	20.0	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)SP
150	7.4	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)PCH ₃
138	10.4	H ₃ CP(NCH ₃)SP
135	11.3	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)P
124	17.3	H ₃ CPSPCH ₃
109	6.8	H ₃ CPSP
107	3.6	H ₃ CP(NCH ₃)S
105	4.6	H ₃ CP(H ₃ CNNCH ₃)
92	4.5	P(NCH ₃)S
75	11.8	H ₃ CPNCH ₃
63	14.5	PS
60	100.0	PNCH ₃

Von der nicht flüchtigen Verbindung 20 war kein Massenspektrum zu erhalten. Dies spricht für ihren polymeren Charakter.

Als intensivstes Bruchstück, das bei der Fragmentierung der Fünfringe 15 - 19 bei 70 eV gebildet wird, findet sich wie bei vielen Hydrazinodiphosphinen ein Teilchen mit der Masse 60. Ihm kann die Formel $[H_2C=P=NH]^+$ zugeschrieben werden, jedoch ist die Ringformel $\begin{matrix} & HP=CH \\ & | \\ H & N \end{matrix}$ nicht auszuschließen. Mit Hilfe dieses Ions lassen sich die Intensitäten der Bruchstücke der verschiedenen Moleküle direkt miteinander vergleichen.

Die Häufigkeit der Molekülionen nimmt bei den halogenhaltigen Fünfringen 15, 17 und 19 in der Reihe N < S < O zu. Sie ist bei den permethylierten Verbindungen 16 und 18 größer, wenn im Ring Stickstoff anstelle von Schwefel steht, übertrifft aber in jedem Falle die der chlorhaltigen Fünfringe. Vergleicht man die Höhe der Molekülpeaks der Triazadiphospholidine 15 und 16 mit der der Sechsringe ClP(MeNNMe)₂PCl 2 und MeP(MeNNMe)₂PMe 7 (s. Tab. 3 und 15, s.S.15), so fällt auf, daß am Phosphor in exo-Stellung gleich substituierte Ringe gleich häufig sind. Die gegenüber dem Grundzustand erhöhte Stabilität der Oxa- und Thia-

Fünfringe 17 und 19 mag in einer reduzierten Wechselwirkung der freien Elektronenpaare begründet sein, wenn beim Elektronenstoß ein Elektron aus hochliegenden nicht-bindenden Orbitalen herausgeschleudert wird.

Die Abspaltung von Azomethan aus den Ringen erfolgt bei den halogenhaltigen Verbindungen 15 und 17 nicht, wohl aber bei 19, 16 und 18, bei den permethylierten Verbindungen 16 und 18 sogar mit hoher Wahrscheinlichkeit. Die Spaltung der N-N-Bindung unter Austritt von H_2CNH , die für die Sechsringe 2 und 7 charakteristisch ist, wird bei den hier beschriebenen Fünfringen nicht beobachtet.

Die zweite Möglichkeit der Ringöffnung unter Verlust der kürzeren

P-P-Brücke wird von 19 nicht, von 17 nur in untergeordnetem Maße und von 15 erst nach Abgabe von Halogen wahrgenommen. Die permethylierten Ringe 16 und 18 bilden diese Fragmente mit hoher Intensität, entsprechend der abnehmenden Stärke der P-S- und P-N-Bindungen bei elektropositiver Substitution am Phosphor. In 15 und 19 werden zuerst die schwächeren P-Cl-Bindungen gelöst.

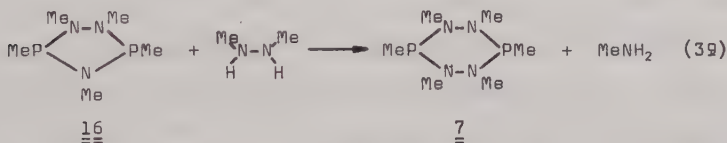
Der Ursprung der Methylgruppen, die aus den permethylierten Fünfringen bevorzugt austreten, konnte nicht festgestellt werden. Da die halogenhaltigen Ringe erst sehr spät CH_3 abgeben, scheint es naheliegend, daß in 16 und 18 zuerst die P-C-Bindungen, nicht jedoch die N-C-Bindungen gelöst werden.

6. Betrachtungen zur relativen Stabilität der Azadiphospha-cyclopentan- und-cyclohexanderivate

Aus den P_2N_4 -Sechsringen konnte durch Umaminierung kein Fünfring erhalten werden (2.2). Gegenüber Nucleophilen wie H_3CJ ist der Fünfring 16 reaktiver als der Sechsring 7. Die Reaktion erfordert für 7 die doppelte Zeit wie für 16. Ein Modell des Moleküls 7 zeigt, daß sich für den dreifach- wie für den vierfach koordinierten Phosphor eine spannungs-

freie Konformation finden läßt. Anders beim Fünfring: Nimmt man für 16 eine "Briefkuvert"-Struktur ¹⁰²⁾ der Gerüstatome an, dann müssen abstoßende Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren auftreten, und zwar stärkere als bei einem planaren System. Durch Quaternierung des Phosphors wird das Ringsystem entlastet; es reagiert daher schneller als das Sechsringsystem. Daß ein P_2N_3 -Fünfring offenbar thermodynamisch ungünstiger ist als ein P_2N_4 -Sechsring, zeigt der Befund, daß die Reaktion (29) nicht nur nicht in der angegebenen Richtung geführt werden kann, sondern in der entgegengesetzten Richtung verläuft.

Wird 16 unter Säurekatalyse mit Dimethylhydrazin erhitzt, erhält man den Sechsring 7 gemäß (39) unter Austritt von Methylamin.



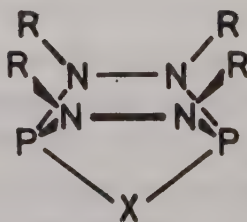
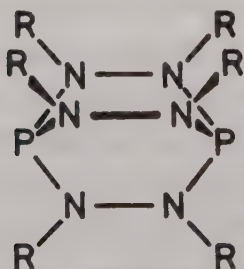
Somit sind in der Phosphor(III)-Stickstoff-Chemie die Sechsringe eindeutig vor den Fünfringen bevorzugt. Vorerst läßt sich dies nur von den methylsubstituierten Ringen sagen. Die Hypothese muß noch an Ringen mit verschiedenen Substituenten überprüft werden. Solche Untersuchungen dürften kompliziert werden, denn wenn man zu anderen, reaktiven Resten an den P- und N-Atomen übergeht, hat man mit Nebenreaktionen zu rechnen. Diese können das Ergebnis verfälschen. Im Abschnitt (vgl.S.64) über bicyclische Hydrazinophosphine wird auf das Problem der Ringerweiterung bzw. -verengung nochmals eingegangen.

V. Bicyclische Hydrazinodiphosphine

1. Hexaza-diphosphabicyclo[2.2.2] octanderivate

Die Synthese des Bicyclus 1 gelingt leicht durch Umaminierung (I.1). Diese außerordentlich stabile Verbindung vom Barrelantyp wird durch drei Dimethylhydrazinobrücken charakterisiert. Die Phosphoratome fungieren als Brückenkopfatome. Sind für die Stabilität solcher Systeme hohe Symmetrie oder besonders günstige Bindungswinkel und -abstände verantwortlich?

Addukte von 1 mit Chalkogenen zeigen, daß das Bicyclen-Gerüst auch unter veränderten elektronischen Voraussetzungen -P(V)- stabil ist. Doch lehrt die Röntgenstrukturbestimmung, daß sich beim Uebergang von 1 in sein Dioxid die Molekülgeometrie signifikant ändert ^{14,15)} (vgl.S.6). Kann die Verbrückung zweier Phosphoratome zu einem Bicyclus auch durch andere Gruppen X als die Dimethylhydrazingruppe erfolgen? Diese Frage sollte experimentell beantwortet werden.

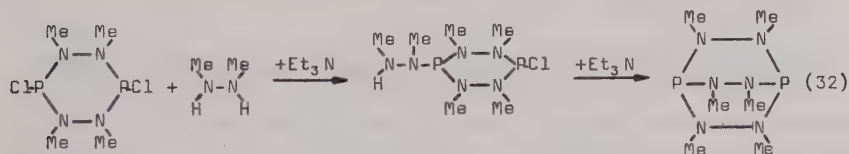


Zur Untersuchung dieses Problems wurde X in drei Richtungen modifiziert: Einmal wurde schrittweise die Methylgruppe der Hydrazinreste gegen Wasserstoff ersetzt. Zum anderen wurde die Brücke auf ein N-Atom verkürzt. Schließlich wurde versucht, die beiden Donoratome P im Sechsering 2 durch ein Uebergangsmetall zu überbrücken. Experimentell geht man am besten von einem System aus, das die wesentlichen Strukturelemente der

neuen Verbindung enthält. Das sehr stabile 1 ist dazu wahrscheinlich nicht geeignet, denn nach 48 stdg. Erhitzen in siedendem Octylamin war es laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch unverändert. Die beim PCl_3 -Abbau von 1 entstandene Verbindung 2 enthält bereits einen Sechsering sowie zwei reaktive P-Cl-Bindungen. Sie schien als Ausgangsverbindung für die Synthese neuer PN-Bicyclen besonders geeignet.

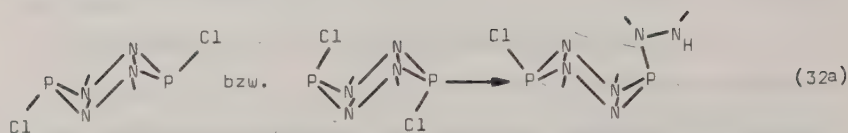
1.1 Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaza-1.4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan

In Umkehrung zur Spaltungsreaktion (2) lassen sich die Chloratome in 2 mit Dimethylhydrazin leicht substituieren. Dabei entsteht 1 quantitativ, d.h. es werden - überraschenderweise - keine Nebenprodukte polymerer Art gebildet. Raman- und IR-Spektren weisen daraufhin, daß 2 in Lösung in einer zentrosymmetrischen Sesselkonformation vorliegt (s. S.11). Für den festen Zustand wird dies durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt (s.S.119). Für den Ringschluß zu 1 muß aber eine der Wannenform ähnliche Konformation erreicht werden, da sonst die Weiterreaktion der Zwischenstufe 2a gemäß (29) intermolekular unter Kettenbildung anstatt intramolekular unter Cyclisierung verlaufen müßte.



Bekanntlich liegt die Inversionsbarriere am Stickstoff sehr niedrig¹⁰³⁾, so daß jederzeit nach Umklappvorgängen eine Wannenform "fixiert" werden könnte. Die nähere Betrachtung der stereochemischen Verhältnisse in diesem System zeigt aber, daß die Cl-Substitution durch den Hydrazinrest nicht nach einem klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufen kann. Nimmt man nämlich in Lösung 2 in der Sesselform an, so entsteht gemäß (32a) aus einer e,e-Konfiguration (bzw. a,a) nach der ersten Substitution eine

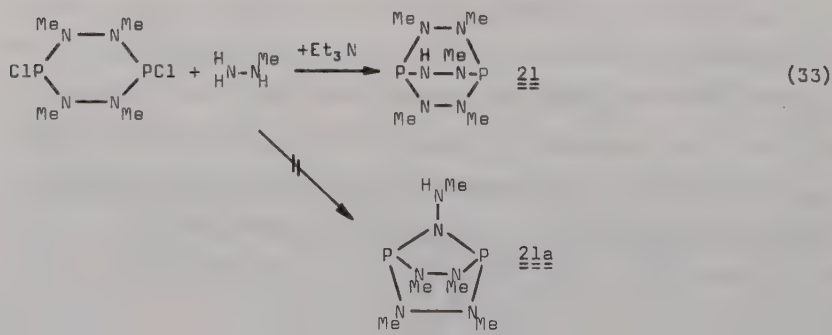
a,e bzw. e,a-Konfiguration.



Berücksichtigt man ferner, daß die Inversionsbarriere am Phosphor ziemlich hoch liegt, so folgt, daß 1 auf diesem Weg eigentlich nicht entstehen kann. Folglich muß die Substitution einen anderen Weg einschlagen. Einmal könnte der Primärschritt nach dem S_N1 -Mechanismus verlaufen, in dem zuerst die P-Cl-Bindung heterolytisch gespalten wird. In der nachfolgenden Reaktion kann dann das Hydrazin an der für die Cyclisierung "günstigen" Stelle angreifen. In der Phosphorchemie ist ein derartiger Weg aber wenig wahrscheinlich, wie mechanistische Arbeiten ¹⁵⁵⁾ von R.F. Hudson zeigen. Viel wahrscheinlicher führt intermolekularer Chloraustausch zur Konfigurationsumkehr, wie an Aminophosphinen ¹⁰³⁾ und an 4,5-Dimethyl-2-chlor-1,3-dioxa-2-phospholan ¹⁵³⁾ nachgewiesen wurde. Für die Verbindung 2 bedeutet dies, daß auch ohne Inversion am Phosphor zum Ringschluß zu 1 geeignete Konformere leicht gebildet werden können.

1.2 Pentamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaza-1.4-diphoshabicyclo[2.2.2]octan

Führt man die Reaktion (32) nicht mit Dimethylhydrazin, sondern mit Monomethylhydrazin durch, so ergibt die Cyclisierung in guter Ausbeute den P_2N_6 -Bicyclus 21, der über eine Methylgruppe weniger als 1 verfügt.



halten werden. Die Puls-Fourier-Transform-Spektroskopie erforderte zuviel Zeit; ehe ein definiertes Signal erhalten wurde, hatte sich die Substanz in Lösung unter Bildung eines unlöslichen Produktes zersetzt. Lediglich die Massenspektroskopie belegt die Verbindung 22; ihre Struktur ist aber nicht zu ermitteln; möglicherweise liegen zwei Isomere nebeneinander vor. Das IR-Spektrum zeigt mit einer breiten N-H-Valenzschwingungsbande bei 3220/cm H-Brückenbindungen an.

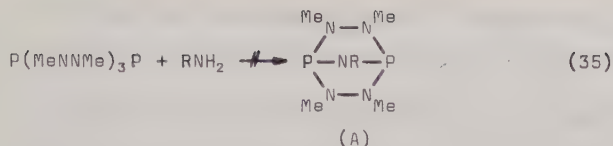
1.4 Versuch zur Darstellung eines "anorganischen Barrelans"

Als Weg zu einem rein anorganischen Hydrazinodiphosphin $P(HN-NH)_3P$ wurde die Umaminierung von $P(NMe_2)_3$ 9 mit N_2H_4 analog zur Darstellung von 1 gewählt. 9 und wasserfreies Hydrazin mischen sich aber nicht, so daß ein sehr polares, aprotisches Lösungsmittel, Acetonitril, eingesetzt werden mußte. Unter Entwicklung von Me_2NH schied sich ein weißer unlöslicher Festkörper ab, der nur 0,5% C enthielt. Im IR-Spektrum lassen sich breite N-H-Valenzschwingungsbanden erkennen, die starke H-Brückenverbindungen anzeigen. Diese können für die schlechte Löslichkeit und geringe Flüchtigkeit verantwortlich sein.

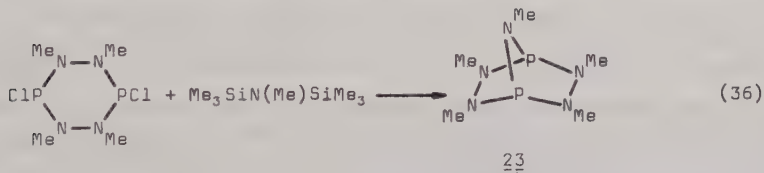
Im Massenspektrum wird hauptsächlich die Bildung von Hydrazin und Diimin beobachtet. Wird eine Substanzprobe erhitzt, etwa um zu sublimieren, oder mit einem Glasstab gedrückt, so tritt explosionsartige Zersetzung ein. Ein 1-Analogon ohne Methylgruppen ist unter den gewählten Bedingungen nicht nachweisbar.

2. 1.4-Diphospha-bicyclo[2.2.1]heptanderivate

Der Ersatz einer Hydrazinogruppe in Sechsringen wie 7 durch eine Aminogruppe gelingt nicht durch Umaminierung mit primären Aminen (s.IV.2.2). Auch mit 1 läßt sich keine Ringverengung erzwingen. Wird nämlich 1 mit n-Octylamin 72 Std. unter Rückfluß (130°C) erhitzt, so tritt laut 1H -NMR keine Umsetzung ein.



Es lag daher nahe, analog zu IV.2 von einem reaktiven Sechsring wie 2 auszugehen und durch Ringschluß mit einer >NR-Gruppe zwei Phosphor- atome zum Pentazadiphosphabicycloheptenderivat (A) zu verknüpfen. Die Reaktion von 2 mit Methylamin ergab wenig definierte Produkte. Ein Molekülmodell von 23 läßt erkennen, daß durch die Verkürzung einer Hy- drazin-Brücke in 1 durch die Iminogruppen eine beträchtliche Ring- spannung auftreten muß. Es war daher nicht ohne weiteres zu erwarten, daß die vorsichtige mehrtägige Reaktion von 2 mit Heptamethyldisila- zen in guter Ausbeute zum Bicyclus 23 führt (36).

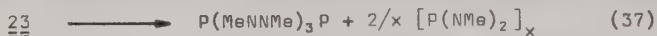


Die vielseitige Silazanspaltung durch Phosphorhalogenide, die sich bestens zur Gewinnung von PN-Verbindungen eignet, führt auch in diesem Fall unter den geeigneten Bedingungen von einem spannungsfreien Sechs- ring zu einem gespannten Bicyclus. Mögliche Teilschritte oder Zwischen- produkte sind unbekannt. Nach (36) läßt sich also ein Molekül syntheti- sieren, dessen Kation bei der Fragmentierung von 1 im Massenspektrome- ter gefunden wurde ⁸⁾.

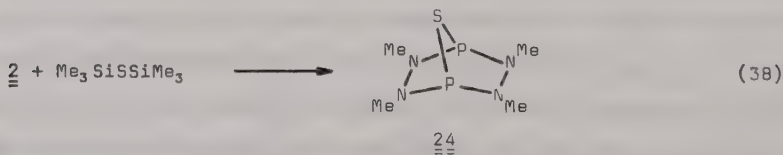
Wird das im HV flüchtige, farblose, flüssige 23 erhitzt oder längere Zeit bei RT stehengelassen, so bildet sich ein weißer Festkörper, von dem sich ein Teil, nämlich 1, bei 70°C im HV absublimieren läßt. Der luftempfindliche Sublimationsrückstand ist in gängigen Lösungsmitteln unlöslich und zerfließt bei 116°C. Seine Bruttozusammensetzung ent- spricht der Formel $[\text{P}(\text{NCH}_3)_2]_x$. Sein Massenspektrum weist Teilchen

auf, die für $x = 1$ und 2 sprechen, die aber wahrscheinlich aus dem Oligo- bzw. Polymeren $[P(NCH_3)_2]_x$ abgespalten werden.

Die Triebkraft der Reaktion liegt sicher in der Bildung des weniger gespannten und daher stabileren symmetrischen Bicyclus 1. Bei der Disproportionierung von Aminophosphinen könnten katalytische Einflüsse eine Rolle spielen, wie in säurekatalysierten Umaminierungen.

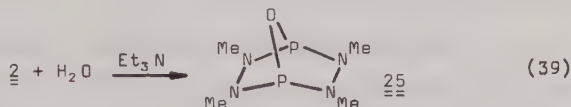


Ersetzt man im Molekülmodell von 23 die Methyliminogruppe durch zwei-bindigen Schwefel, so läßt sich eine Entspannung des Gerüsts feststellen. Der größere Radius und die größere Flexibilität der Bindungswinkel am Schwefelatom sollten sich günstig auf die Stabilität des Bicyclo-tetraza-thiadiphospha[2.2.1]heptans 24 auswirken. Andererseits muß eine P-S-Einfachbindung schwächer eingeschätzt werden als eine P-N-Bindung ¹²⁴). So ergaben sich anfangs experimentelle Schwierigkeiten, als das Chlorderivat 2 mit Hexamethyldisilthian umgesetzt wurde. Werden die Komponenten 90 Min auf 70°C erhitzt, erhält man 24 als farblose Flüssigkeit in 68% Ausbeute (38).



Wählt man geringfügig veränderte Reaktionsbedingungen, so kommt die Reaktion entweder nicht in Gang (bei niedrigerer Temperatur), bzw. führt nur zu Zersetzungsprodukten (bei höherer Temperatur). Nach NMR-Spektren entsteht dabei aber kein lösliches Produkt mit fünfwertigem Phosphor. Eine Umlagerung nach Michaelis-Arbusov ⁸⁹⁾ läßt sich also nicht beobachten.

In der Borchemie gelingt in cyclischen, monomeren B-S-Systemen der Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff ⁵⁾ durch gezielte Hydrolyse. Behandelt man 24 mehrere Stunden bei RT mit einer äquimolaren Menge Wasser, dann läßt sich im NMR-Spektrum keine Änderung beobachten. Erwärmung führt wie bei reinem 24 zur Zersetzung des Reaktionsprodukts. Möglicherweise ist 24 im Vergleich zu dem Oxa-Derivat 25 trotz der starken PO-Bindung thermodynamisch begünstigt, da dieses durch das kleine Sauerstoffatom eine Erhöhung der Ringspannung erfährt. Hingegen führt die Hydrolyse von 2 mit einer äquimolaren Menge Wasser zu 25, das sich als farblose, im HV destillierbare Flüssigkeit gewinnen läßt (39).



Diese zersetzt sich wie der Bicyclus 23 unter Abscheidung unlöslicher Produkte.

Die geringere thermische Stabilität von 25 weist auf eine nähere Verwandtschaft zu 23 hin. Während aus 23 langsam der Bicyclus 1 entsteht, bilden sich schon beim Aufarbeiten von 25 6% an 1. Wenn man das Bestreben, in den Bicyclus 1 Überzugehen, auf Ringspannungseffekte zurückführt, muß man eine Zunahme der Ringspannung in der Reihe 24 < 23 < 25 annehmen.

3. Massenspektren der bicyclischen Hydrazinophosphine

Die recht flüchtigen Bicyclen 21 und 23, die nur Phosphor und Stickstoff im Gerüst enthalten, bieten sich zu einem Vergleich mit dem chemisch verwandten 1 an ⁸⁾. Dieser führt zu Unterschieden gegenüber den bisher untersuchten Ringen. Während das Molekülion von 1 als intensivster Peak im Massenspektrum erscheint, und das sonst bei Hydrazinophosphinen häufigste Brückstück mit der Masse 60 (PNCH₃) nur etwa 40% davon aus-

macht, kehren sich die Verhältnisse bei 21 genau um (Tab.17). Das weniger symmetrische Molekül ist also unter Elektronenstoßbedingungen instabiler. Es verliert nicht wie 1 Methylenimin, sondern geht gleich unter Austritt von Azomethan in einen Sechsring über. Wasserstofffragmentierung wird nicht beobachtet. Bruchstücke, die auf die Monomethylhydrazinbrücke zurückgehen, lassen sich bis zur Masse 46 (PNH) herab verfolgen. Das Teilchen $P(MeNNH)P^+$ tritt im Vergleich zu $P(MeNNMe)P^+$ in 21 häufiger auf als der Statistik entspricht, obwohl eigentlich eine Methylgruppe die positive Ladung besser stabilisieren sollte als Wasserstoff. Dies könnte eine Vierringstruktur nahelegen, da dann der Ring mit den kleineren Resten stabiler sein dürfte.

23 ist eines der wenigen Beispiele, in denen ein Hydrazinophosphin nicht $PNCH_3^+$ als intensivstes Fragment liefert. Die Häufigkeit von $PNCH_3^+$ beträgt nur 5% vom intensivsten Peak mit $m/e = 120$. Diese Teilchen entstehen aus 23 nach Azomethan-Verlust, gefolgt von Methylenimin-Abspaltung. Metastabile Peaks legen diese Reihenfolge nahe. Zur Sicherung der weiteren Zerfallswege fehlen metastabile Uebergänge. Ein Sechsring ist als geladenes Teilchen nicht aufzufinden.

In der Verbindung 22 sind zwei Methylgruppen durch Wasserstoff ersetzt. Die breiten N-H-Banden im IR-Spektrum weisen daraufhin, daß Wasserstoffbrückenbindungen die viel geringere Flüchtigkeit hervorrufen. Die Häufigkeit des Molekülions ist etwa die von 23, bezogen auf $PNCH_3$ als intensivstem Peak. Die Struktur der Bruchstücke mit den Massen 149, 134 und 120 kann nicht belegt werden, doch ist die Bildung von Sechsringen leichter erklärbar (Tab.18). Ueber das Vorhandensein verschiedener Isomere von 22 kann auf Grund des Massenspektrums keine Aussage gemacht werden. Metastabile Peaks fehlen vollständig.

Das relativ stabile Molekülion 24 mit der Intensität 20.2 (im Vergleich zu $PNCH_3 = 100$) zerfällt unter Austritt von Azomethan zu einem Fünfring;

dieser verengt sich unter Verlust von NCH_3 zum Vierring. Peaks für metastabile Ionen belegen diesen Abbau. Die Entschwefelung wird aus diesem Molekül nicht, aus den Fünfringbruchstücken nur in unbedeutendem Maße beobachtet. Schwefelhaltige Bruchstücke werden herab bis zu PS^+ gefunden und belegen damit die Stärke der P-S-Bindung.

Der Zerfall von 25 ähnelt dem der Verbindung 24. Der wichtigste Unterschied besteht in der noch geringeren Austrittswahrscheinlichkeit des Heteroatoms, in diesem Fall Sauerstoff. Aus keinem Bruchstück wird ein einzelnes Sauerstoffatom abgespalten. Die im Vergleich zur P-S-Bindung erhöhte Stärke der P-O-Bindung erklärt dieses Verhalten. So ist das Fragment PO^+ dreimal so intensiv wie das vergleichbare PS^+ und der Molekülpeak von 25 etwa dreimal so stark wie der von 24.

Tab. 17 Massenspektren der Verbindungen 21 und 22 bei 70 eV

Verbindung	m/e	Intensität	Ion
<u>21</u>	222	41.2	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)_2(\text{H}_3\text{CNNH})\text{P}$
	164	1.1	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)(\text{H}_3\text{CNNH})\text{P}$
	163	1.8	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)(\text{H}_3\text{CNN})\text{P}$
	150	1.2	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)(\text{NH})\text{P}$
	134	12.9	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{NP}$
	120	50.0	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$
	106	31.8	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})\text{P}$
	89	0.6	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$ oder $\text{P}(\text{H}_3\text{CNN})\text{NH}$
	75	0.6	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})$
	60	100.0	PNCH_3 oder PNNH
	59	8.1	PNN
	46	4.4	PNH
	45	1.4	PNCH_3
	43	11.2	H_3CNN

Die Uebergänge $120 \rightarrow 89$ und $163 \rightarrow 134$ sind durch metastabile Peaks gesichert.

<u>22</u>	208	17.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})_2(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$
	149	17.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})(\text{H}_3\text{CNN})\text{P}$ oder $\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{NCH}_3\text{P}$
	134	55.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})(\text{NN})\text{P}$ oder $\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{NP}$
	120	40.0	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})\text{NP}$ oder $\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)\text{P}$
	106	58.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})\text{P}$
	89	70.0	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNCH}_3)$
	75	17.5	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNNH})$
	74	50.0	$\text{P}(\text{H}_3\text{CNN})$
	60	100.0	PNCH_3
	46	28.5	PNH
	45	70.5	PN
	43	41.0	H_3CNN

Tab.18 Massenspektren der Verbindungen 23, 24 und 25 bei 70 eV

Verbindung	m/e	Intensität	Ion
<u>23</u>	207	16.6	$P(H_3CNNCH_3)_2(NCH_3)P$
	149	18.1	$P(H_3CNNCH_3)(NCH_3)P$
	134	8.7	$P(H_3CNNCH_3)(N)P$
	120	100.0	$P(H_3CNNCH_3)P$
	118	0.3	$P(H_3CNNCH_3)NCH_3$
	89	10.1	$P(H_3CNNCH_3)$
	60	5.2	$PNCH_3$
	58	0.2	H_3CNNCH_3
	43	4.7	H_3CNN

Die Uebergänge 207→149 und 149→120 sind durch metastabile Peaks gesichert.

<u>24</u>	210	20.2	$P(H_3CNNCH_3)_2SP$
	152	25.0	$P(H_3CNNCH_3)SP$
	137	1.3	$P(H_3CNN)SP$
	123	13.1	$P(NCH_3)(S)P$
	120	1.2	$P(H_3CNNCH_3)P$
	107	0.5	?
	94	0.7	PSP
	92	0.4	$SPNCH_3$
	91	0.5	$P(NCH_3)P$
	89	1.8	$P(H_3CNNCH_3)$
	74	1.3	$P(H_3CNN)$
	63	4.1	PS
	60	100.0	$PNCH_3$
	45	1.2	PN
	43	14.9	H_3CNN

Metastabile Peaks belegen die Uebergänge 152→123 und 210→152.

<u>25</u>	194	62.3	$P(H_3CNNCH_3)_2OP$
	179	0.4	$P(H_3CNNCH_3)(H_3CNN)OP$
	136	35.3	$P(H_3CNNCH_3)OP$
	121	12.6	$P(H_3CNN)OP$
	107	20.9	$P(NCH_3)OP$
	89	6.1	$P(H_3CNNCH_3)$
	78	12.6	POP
	60	100.0	$PNCH_3$
	47	12.0	PO
	43	23.9	H_3CNN

Der Uebergang 121→107 ist durch einen metastabilen Peak gesichert.

VI. Spektroskopische Untersuchungen

1. Kernresonanzspektren

Im Strukturelement des Hydrazinodiphosphingerüstes sind alle Kerne NMR-Messungen zugänglich, nämlich ^1H , ^{31}P , ^{14}N und ^{13}C . Von diesen konnten aus apparativen Gründen nur ^1H , ^{31}P und ^{14}N gemessen werden.

1.1. ^{14}N -Kernresonanz

Die ^{14}N -NMR-Spektroskopie ist allgemein ein gutes Hilfsmittel zur Untersuchung von Bindungsverhältnissen am Stickstoff und seiner Umgebung ¹⁰⁴⁾. ^{14}N -NMR-Signale von Aminophosphinen werden leicht erhalten. Die Messung von Hydrazinophosphinen ist technisch viel schwieriger. Die außerordentlich große Halbwertsbreite des ^{14}N -NMR-Signals verhindert in vielen Fällen das Erkennen der Signale, die wenigen auswertbaren Spektren geben daher nur sehr ungenaue Werte für $\delta^{14}\text{N}$ -Daten. Möglicherweise führt die Nachbarschaft von fünf Quadrupolkernen zu sehr kurzen Relaxationszeiten und damit zur hohen Linienbreite, denn die Linienbreite eines Signals ist über die Heisenbergsche Unschärferelation mit der Lebensdauer des angeregten Zustands verbunden: $\Delta\nu \cdot \Delta t = h/2\pi$ ¹⁰⁵⁾. Auch in Hydrazinoboranen erhält man sehr breite Signale, wie etwa in $\text{MeB}(\text{MeNNMe})_2\text{BMe}$ mit $h_{1/2} = 1500 \text{ Hz}$; Aminoborane, die ebenfalls mindestens zwei benachbarte Quadrupolkerne enthalten, zeigen demgegenüber viel schärfere Peaks. Interessant ist auch der Vergleich der ^{14}N -Verschiebungen von $\text{MeB}(\text{MeNNMe})_2\text{BMe}$ ($\delta^{14}\text{N} = 265 \text{ ppm}$) mit denen von Hydrazinophosphinen. Aus der ähnlichen Größe der Verschiebungsbeträge eine ähnliche Struktur oder einen ähnlichen π -Bindungsanteil herzuleiten, ist aber nicht zulässig. Auf eine nähere Diskussion kann mit dem spärlichen Material nicht eingegangen werden. Es sind daher nur die erhaltenen Signale mit den Werten vergleichbarer Aminophosphine angeführt (Tab.19).

Tab. 19 ^{14}N -Verschiebungen einiger Hydrazino- und Aminophosphine

	$\delta^{14}\text{N}(\text{ppm})$	$h_{1/2}(\text{Hz})$		$\delta^{14}\text{N}(\text{ppm})$	$h_{1/2}(\text{Hz})^{104)}$
$\text{P}(\text{MeNNMe})_3\text{P}$	+272	-	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	+348	562
$\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$	295	1125	$\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$	342	430
$\text{ClP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCl}$	297	-	$\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$	310	525
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PCl}_2$	272	-	Cl_2PNMe_2	325	325

1.2 ^{31}P -Kernresonanz

Die chemische Verschiebung von Protonen in substituierten Methanen und anderen einfachen Wasserstoffverbindungen ist von der Elektronegativität der Substituenten abhängig ¹⁰⁵⁾. Die Versuche, die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ mit induktiven Effekten zu erklären, führten nur zu unbefriedigenden Ergebnissen ^{106,107)}. Vergleiche der Hammett'schen σ_m und σ_p -Konstanten und der σ^* -Konstanten nach Taft mit verschiedenen Ligan-den-Inkrementen σ^{P} , die induktive Effekte wiedergeben, weisen darauf hin, daß diese nicht hauptsächlich für die Verschiebung von ^{31}P verantwortlich sind ¹⁰⁸⁾.

Mit empirischen Parametern gelingt bei tetra- und pentakoordinierten Phosphorverbindungen eine beschränkte Voraussage von Verschiebungsbe-trägen ¹⁰⁹⁾. Bei dreibindigem Phosphor versagen aber alle semiempiri-schen Näherungen einer quantitativen Erfassung von Substituentenein-flüssen ¹⁰⁹⁾. Zwar lassen sich Verschiebungsbereiche für bestimmte Ver-bindungsklassen angeben, doch ist der Bereich viel größer als bei Phos-phor der Koordinationszahl 4,5 oder 6. Für dieses generelle Phänomen in der ^{31}P -Kernresonanz können strukturelle Faktoren eine große Rolle spielen, da die Bindungswinkel am trivalenten Phosphor leicht variierbar sind ⁸²⁾. Das bedeutet, das freie Elektronenpaar kann mehr oder weniger starken s-Charakter annehmen; die Bindungorbitale haben damit mehr oder weniger reinen p-Charakter und die ^{31}P -Verschiebung wird von der Hybridi-sierung am Phosphor abhängig ⁵⁶⁾.

Die Molekülgeometrie am vierfach koordinierten Phosphor ist stärker fixiert: Elektronische Einflüsse kommen hier stärker zum Tragen, denn vierfach koordinierter Phosphor läßt sich gut als sp^3 -Hybrid beschreiben und Hybridisierungsänderungen sind in einer vergleichenden Betrachtung dieser Verschiebungen zu vernachlässigen. Versuche, die gefundenen Abschirmungen theoretisch zu erklären, führten zur Ramsey-Gleichung, die die gesamte Abschirmung σ in verschiedene Beiträge aufteilt ¹¹⁰⁾:

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_p + \sigma_N \quad (40)$$

Der erste Term entspricht der diamagnetischen Abschirmung durch die den Kern umgebende Elektronenwolke. Zunahme der Elektronendichte in Kernnähe erhöht σ_D . Bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung erreicht σ_D einen maximalen Wert. Dies gilt streng nur für einzelne Atome oder Ionen. Bindungen zu anderen Atomen stören diese Kugelsymmetrie, so daß die Gesamtabschirmung abnimmt, ausgedrückt durch die paramagnetische Abschirmung σ_p . σ_p ist also negativ und ist umgekehrt proportional zu ΔE , einer "mittleren Anregungsenergie" des Systems ¹¹¹⁾. Energetisch hoch liegende HOMOs und niedrig liegende LUMOs erhöhen den paramagnetischen Abschirmungsanteil, die Resonanz erfolgt bei tieferem Feld ¹¹⁰⁾. σ_N berücksichtigt Anisotropieeffekte und Nachbargruppeneffekte. Ihr Vorzeichen kann positiv oder negativ sein ¹¹²⁾.

Für die ^{31}P -Spektroskopie ist der Beitrag σ_p von entscheidender Bedeutung. Er ist etwa um den Faktor 10^2 größer als σ_D ¹¹³⁾.

$$\sigma_p = - \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \cdot p_u \quad (41)$$

σ_D und auch σ_N spielen im Gegensatz zur ^1H -Kernresonanz nur eine untergeordnete Rolle.

^{+) r} : mittlerer Radius der p-Orbitale (2p)

p_u : Besetzungszahl " "

Die in dieser Arbeit beschriebenen Hydrazinodiphosphine besitzen ein, zwei oder drei N-Atome, die unmittelbar an den Phosphor gebunden sind. Es lag daher nahe, sie mit Mono-, Bis- bzw. Tris(amino)phosphinen zu vergleichen. Die zum Vergleich zweckmäßigen Hydrazinomonomophosphine sind noch wenig untersucht ^{6,128)} und die wenigen bekannten NMR-Daten erlauben keinen weitergehenden Vergleich. Tabelle 20 gibt die Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ der Hydrazinodiphosphine, der vergleichbaren Amino- bzw. Hydrazino-phosphine und die Differenzen $\Delta^{31}\text{P}$ an.

Tab. 20 $\delta^{31}\text{P}$ verschiedener Hydrazino- und Aminophosphine

		$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$		$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$	$\Delta^{31}\text{P}$
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PCl}_2$	<u>3</u>	-157.1	Cl_2PNMe_2 ¹¹⁴⁾	-166.0	8.9
$\text{Br}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PBr}_2$	<u>5</u>	-164.7	Br_2PNMe_2	-	-
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PPh}_2$ ⁶⁾	<u>29</u>	- 62.5	Ph_2PNMe_2 ¹¹⁴⁾	- 63.9	1.4
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	<u>10</u>	-123.1	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ¹¹⁵⁾	-122.1	-1.0
$\text{Me}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PMe}_2$	<u>27</u>	- 41.2	Me_2PNMe_2 ¹¹⁶⁾	- 39.0	-2.2
$\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{Cl})\text{Me}$	<u>8</u>	-145.2	$\text{Me}(\text{Cl})\text{PNMe}_2$ ¹¹⁷⁾	-150.2	5.0
$\text{ClP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCl}$	<u>2</u>	-120.1	$\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$	-160.0	39.9
$\text{BrP}(\text{MeNNMe})_2\text{PBr}$	<u>4</u>	-125.3	$\text{BrP}(\text{NMe}_2)_2$	-	-
$\text{JP}(\text{MeNNMe})_2\text{PJ}$	<u>6</u>	-132.8	$\text{JP}(\text{NMe}_2)_2$	-	-
$\text{PhP}(\text{MeNNMe})_2\text{PPh}$ ⁶⁾		- 29.9	$\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$ ¹¹⁸⁾	-100.3	70.4
$\text{Me}_2\text{NP}(\text{MeNNMe})_2\text{PNMe}_2$	<u>11</u>	-130.0	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ¹¹⁵⁾	-122.1	-7.9
$\text{MeOP}(\text{MeNNMe})_2\text{POMe}$	<u>12</u>	-127.7	$\text{MeOP}(\text{NMe}_2)_2$ ¹¹⁴⁾	-138.0	10.3
$\text{NCP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCN}$	<u>14</u>	- 50.4	$\text{NCP}(\text{NMe}_2)_2$ ⁷⁷⁾	- 66.1	15.7
$\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$	<u>7</u>	- 91.1	$\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$ ¹¹⁶⁾	- 86.4	-4.7

^{+) $\Delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Hydrazinophosphin}} - \delta^{31}\text{P}_{\text{Aminophosphin}}$}

Vergleicht man in Tab.20 zunächst die Verschiebungen der offenkettigen Hydrazinoverbindungen 3, 5, 8, 10, 27 und 29 mit denen der gleichartig substituierten Aminophosphine, so sind die $\Delta^{31}\text{P}$ -Werte relativ klein und nur beim ersten Verbindungspaar mit 8,9 ppm (X = Cl) nennenswert. Nimmt man an, daß die Einflüsse der übrigen Substituenten unverändert bleiben, so folgt daraus, daß sich der Ersatz einer Amino- gegen eine Hydrazino-gruppe kaum auf die magnetische Umgebung des ^{31}P -Kerns auswirkt. Die geo-

metrische Anordnung der Liganden und damit die Orbitalhybridisierung am Phosphor bleiben wahrscheinlich nahezu gleich. Spannungsfreie Diphosphanylhydrazine verhalten sich also wie Aminophosphine.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn man Sechsringe mit zwei Hydrazinbrücken mit Bis(amino)phosphinen vergleicht. Zwar können auch bei diesem Vergleich, etwa bei den P-Methylverbindungen, die Verschiebungsdifferenzen klein sein, doch ist der durchschnittliche $\Delta^{31}\text{P}$ -Wert größer als bei offenkettigen Hydrazinophosphinen. Unterscheiden sich Hydrazino- und Aminoverbindung stark voneinander, so liegt das ^{31}P -NMR-Signal immer bei höherem Feld. Wären die Sechsringe eingeebnet, sollten die Bindungswinkel am Phosphoratom 120° betragen, und das freie Elektronenpaar hohen p-Anteil besitzen. Die mittlere Anregungsenergie wäre relativ klein, die paramagnetische Entschirmung σ_p entsprechend groß ¹¹⁹⁾.

Der Bindungswinkel NPN in 9 ist mit 96.5° ¹³⁾ wahrscheinlich kleiner als in 11, wenn man eine mit dem Sechsring 2 verwandte Struktur als plausibel annimmt (s. VII.). Das nicht bindende Orbital des Phosphors hat nach dieser Annahme aber mehr p-Charakter als in 9, liegt daher energetisch höher und vergrößert mutmaßlich den paramagnetischen Abschirmungsterm σ_p . Die Tieffeldverschiebung von 11, im Vergleich zu 9 um 7,9 ppm bestätigt diese Vorstellung. Der Trend der übrigen Verbindungen weist aber in die entgegengesetzte Richtung. Strukturelle Daten sind zwar nur von der Chlorverbindung 2 bekannt (S.119), doch lassen die ähnlichen Eigenschaften der anderen Sechsringe eine in groben Zügen ähnliche Struktur als plausibel erscheinen. Demnach liegen die Ringatome in einer zentrosymmetrischen Sesselform vor, die Bindungswinkel am Phosphor sprechen für eine der sp^3 -Hybridisierung angenäherte Hybridisierung am P-Atom. σ_p sollte daher in allen Fällen zunehmen, wenn man nur die Population der nicht gebundenen p-Elektronen betrachtet, doch tragen zu σ_p auch Elektronen aus Orbitalen mit partiellem d-Charakter bei ¹²⁰⁾. In der Phosphor-Stickstoff-Chemie wird aus verschiedenen Gründen eine mehr

oder weniger starke Beteiligung von π -Anteilen in der P-N-Bindung durch Wechselwirkung nicht bindender N-Orbitale mit leeren symmetriegerechten d-Orbitalen des Phosphors diskutiert. Verkürzung der Bindungsabstände¹⁴⁾, Reaktivität¹⁰⁰⁾ und spektroskopische Eigenschaften⁵⁰⁾ dienen als Argumente. Gegenargumente werden in jüngster Zeit u.a. durch PE-spektroskopische Untersuchungen geliefert¹⁵⁶⁾. Aus NMR-Untersuchungen an vierfach koordinierten P-N-Verbindungen, bei denen σ_p kaum durch Änderungen der Bindungswinkel am Phosphor beeinflusst wird, weil die mittlere elektronische Anregungsenergie drastisch abgesenkt wird und die Hybridisierung am Phosphoratom in erster Näherung einer sp^3 -Hybridisierung entspricht, weiß man, daß die Verschiebung von ^{31}P stark von der Geometrie am Ligandstickstoff abhängt. Zunahme des p-Charakters im freien N-Orbital hat stets eine Verschiebung des ^{31}P -Signals nach höherem Feld zur Folge, die durch Elektronenübertragung mittels d-p- π -Bindung auf den Phosphor erklärt wird¹²¹⁾. Man nimmt daher an, daß die Beteiligung von Elektronen aus dp- π -MOs zu einer Verbesserung der Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung führt^{122,123)}. Die hohe chemische Verschiebung ($\delta^{31}P$) von PF_3 im Vergleich zu PCl_3 wird auf diese Weise gedeutet. Zwar liegen von den in Tab.20 aufgeführten Aminophosphinen nur wenige Strukturanalysen vor (s.S.121), doch kann man daraus auf einen höheren Hybridisierungsgrad in Hydrazinodiphosphinen als in den korrespondierenden Aminophosphinen schließen. Daß dies aber nicht zwangsläufig mit einem höheren π -Anteil in der P-N-Bindung parallel gehen muß, beweist der Vergleich von 1 und 9 (s.S. 79).

Wahrscheinlich muß man bei Hydrazinophosphinen zusätzlich noch berücksichtigen, daß durch eine Zunahme der π -PN-Bindung eine Verringerung der abstoßenden Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffe einhergeht und dadurch der Abschirmungsgewinn am Phosphor auf die freien N-Orbitale zurückgeführt werden kann.

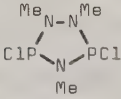
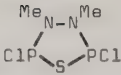
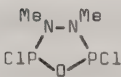
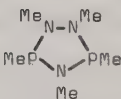
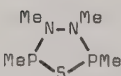
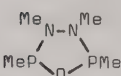
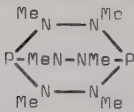
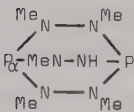
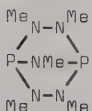
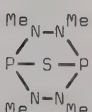
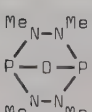
Da von den aufgeführten Substituenten die Me_2N -Gruppe die stärkste π -Bindungsfähigkeit aufweist, dürfte die π -Bindung von den Ringstickstoff-
stoffen in 11 verhältnismäßig schwächer und weniger wirksam für die
Abschirmung sein, was durch die negative Abschirmungsdifferenz dokumen-
tiert wird. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stehen mit dieser Vorstellung (s.S.90) gut
in Einklang.

Für die Fünfringe 15 bis 20 in Tab.22 existiert bislang kein Material,
das sich zum Vergleich der ^{31}P -Spektren eignet. Dreibindige Phosphor-
verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P-O-PR}_2$ oder $\text{R}_2\text{P-S-PR}_2$ mit N-haltigen Liganden
sind noch nicht dargestellt worden. Lediglich 28a (Tab.21) läßt sich
durch schonende Hydrolyse von $(\text{H}_2\text{CNCH}_3)_2\text{PCl}$ 28 darstellen.

Tab. 21 Hochfeldverschiebung durch P-X-P-Verbrückung

	R=Me	^{31}P	$\Delta\delta$	R=Cl	^{31}P	$\Delta\delta$
$\text{R}(\text{Cl})\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{Cl})\text{R}$	<u>8</u>	-145.2		<u>3</u>	-157.1	
	<u>16</u>	-117.8	27.4	<u>15</u>	-144.8	12.3
	<u>18</u>	-125.9	19.3	<u>17</u>	-145.5	11.6
	<u>20</u>	-129.3	15.9	<u>19</u>	-150.8	6.3
	<u>28</u>	-172.8				
	<u>28a</u>	-121.6	51.2			

Tab.22 $\delta^{31}\text{P}$ einiger cyclischer Hydrazinodiphosphine

Fünfringsysteme	$\delta^{31}\text{P}$	Lsm.
	$\underline{\underline{15}}$ -144.8	C_6H_6
	$\underline{\underline{17}}$ -145.5	-
	$\underline{\underline{19}}$ -150.8	-
	$\underline{\underline{16}}$ -117.8	-
	$\underline{\underline{18}}$ -125.9	-
	$\underline{\underline{20}}$ -129.3	THF
Bicyclen		
	$\underline{\underline{1}}$ -109.0 ⁸⁾	C_6H_6
	$\underline{\underline{21}}$ -106.7 $\underline{\underline{22}}$ -103.0	C_6D_6 $^3\text{J}_{\text{PNNP}} = 32.0 \pm 3 \text{ Hz}$
	$\underline{\underline{23}}$ -101.8	C_6H_6
	$\underline{\underline{24}}$ -113.0	-
	$\underline{\underline{25}}$ -114.0	-

Betrachtet man die Hochfeldverschiebungen, die das Phosphoratom der offenkettigen Ausgangsverbindungen 3 und 8 bei der Cyclisierung (s.Tab. 21) erfährt, so ist diese für den Fall von $R = CH_3$ etwa doppelt so groß wie bei $R = Cl$, nimmt aber in beiden Fällen ab, wenn man von NCH_3 über S zu O als Brückenglied übergeht. Daher ist eine ähnliche Struktur für alle P_2N_2Y -Fünfringe anzunehmen. Der Abschirmungsgewinn gegenüber den Ausgangsketten ist durch Elektronegativitätsabnahme der Substituenten und eine stärkere π -Wechselwirkung zu erklären.

Werden die Sechseringe in 7 und 2 durch Entfernen einer H_3CN -Gruppe zu den Fünfringen 15 und 12 verengt, so sollte eigentlich die Abschirmung zunehmen, da der Bindungswinkel im Ring kleiner, d.h. der p-Anteil in der Bindung größer werden muß. Auf der anderen Seite sind aber Amino- und Hydrazinostickstoff von verschiedener Elektronegativität und stören dadurch die Symmetrie der Ladungsverteilung. Falls d-p- π -Bindungen existieren, sollte an der Aminostickstoff-Phosphor-Bindung die Bindungsordnung abnehmen, da ein Donororbital nunmehr mit zwei Acceptororbitalen in Wechselwirkung tritt. Die genaueren Struktur- und Bindungsverhältnisse können allerdings erst durch Beugungsmethoden gesichert werden.

Die ^{31}P -Resonanz von 1 liegt bei höherem Feld als beim ebenfalls von 3 Stickstoffatomen koordinierten Phosphor in 9. Auf Grund der Bindungswinkel am Phosphor, die von beiden Verbindungen bekannt sind, sollte man in 1 eher eine Tieffeldverschiebung erwarten, da sein s-Anteil in der Bindung höher ist ($\angle NPN = 100^\circ$ in 1 im Vergleich zu $96,5^\circ$ in 9)^{13,14}). Wie bei den P_2N_4 -Sechseringen kann man nun π -Anteile zur Deutung der unerwarteten Hochfeldverschiebung heranziehen, wenn man von anderen Effekten, wie etwa einer "through space"-Wechselwirkung der P-Atome in 1 absieht ($P-P = 2.99 \text{ \AA}$). Die Summe der Bindungswinkel in 9 beträgt am Stickstoff 352° , in 1 nur 345° . Durch die stärkere Einebnung wird der p-Charakter des freien Elektronenpaares an den N-Atomen erhöht, so daß

eine bessere π -Bindung zum Phosphor ausgebildet werden sollte. Die Verkürzung der P-N-Bindungslänge von $1.70 \text{ \AA}$ in 9 auf $1.68 \text{ \AA}$ in 1 deutet aber daraufhin, daß in 1 trotz der höheren Bindungswinkel am Stickstoff eine bessere π -Wechselwirkung möglich scheint. Ein Molekülmodell zeigt, daß Donor- und Acceptororbitale günstiger bezüglich ihrer Ueberlappungsmöglichkeit angeordnet sind. Die Tieffeldverschiebung beim Uebergang von $\text{P}(\text{NMeNMe}_2)_3$ ($\delta^{31}\text{P} = -101.0 \text{ ppm}$)¹²⁵⁾ zu 1 läßt sich dann zwanglos mit einer Winkelaufweitung des NPN-Winkels in 1 erklären, wobei aber die Strukturbestimmung von $\text{P}(\text{NMeNMe}_2)_3$ noch aussteht. Die Verringerung des diamagnetischen Abschirmungsterms durch Austausch von C gegen P sollte ebenfalls Tieffeldverschiebung bewirken.

Ersetzt man in 1 eine Methylgruppe durch Wasserstoff, so erfährt die Anordnung der Gerüstatome keine entscheidende Veränderung, wie die fast deckungsgleichen Photoelektronenspektren der Verbindungen 1 und 21 nahelegen. Die chemisch nicht mehr äquivalenten Phosphorkerne in 21 verursachen zwei verschiedene ^{31}P -NMR-Signale (bei -106.7 und -103 ppm), die durch Kopplung der nicht äquivalenten ^{31}P -Kerne zu einem Dublett aufspalten. Das Signal bei tieferem Feld ist im Vergleich zu 1 kaum verändert; es wird daher dem Atom P_α zugeordnet (Tab.22). Möglicherweise geht von der NH-Gruppe auf Grund sterischer Effekte eine stärkere Rückbindung aus als von den anderen Stickstoffatomen, so daß das Signal von P_β bei etwas höherem Feld erscheint. Nimmt man an, daß induktive Effekte ausschlaggebend sind, kann umgekehrt das Signal bei tieferem Feld P_β angeordnet werden, da H gegenüber CH_3 elektronegativer ist.

Eine Kopplung zwischen dreibindigen P-Atomen wurde an $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{P}$, einem ebenfalls bicyclischen Diphosphin, gefunden¹²⁶⁾. Sie ist mit -37.2 Hz vergleichbar mit der Kopplung $^3\text{J}_{\text{PNNP}} = 32.0 \text{ Hz}$ in 21. Die Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums von 21 bereitete erhebliche Schwierigkeiten und gelang erst mit der PFT-Spektroskopie nach 163000 Pulsen⁺.

⁺) Herrn Dr. Köhler von der TU München sei für die Aufnahme dieser Spektren gedankt.

Der Uebergang von 1 zu 23 führt zwangsläufig zu verkleinerten Bindungswinkeln am Phosphor. Die damit verbundene Abnahme des paramagnetischen Abschirmungsterms σ_p äußert sich in einer Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals um 8 ppm. Ersetzt man das Brückenglied NCH_3 in 23 durch S oder O, so ist die ^{31}P -Verschiebung nach tieferem Feld auf abnehmende π -Donorfähigkeit bzw. zunehmende Elektronegativität des Brückenatoms zurückzuführen.

Tab. 23 $\delta^{31}\text{P}$ -Werte einiger Addukte von 7 in Benzol

X =	nil	S	Se	Te
$\text{X}(\text{Me})\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}(\text{Me})\text{X}$	-91.1	-23.9	-37.5	-84.9

Der Abschirmungsgewinn bei der Quaternierung des Phosphors in 7 kommt nicht unerwartet; er entspricht einem aus unzähligen Beispielen bekannten Verhalten ¹⁰⁹⁾. Die Tieffeldverschiebung, die in der Reihe X = S,

Se, Te auffällt, kann durch die Abnahme der π -Bindungsfähigkeit von X begründet werden. Auch Anisotropieeffekte könnten eine Rolle spielen, wie an anderen Aminophosphinderivaten diskutiert wird ¹⁵⁷⁾.

1.3 ^1H -Kernresonanz

Die Expansion der Chemie der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen hatte eine Fülle spektroskopischer Daten ¹⁰⁹⁾ zur Folge. Aminophosphine waren neben Phosphazenen bevorzugter Gegenstand von NMR-Untersuchungen, die sich anfangs auf den Kern ^1H beschränkten. Charakteristisch für Verbindungen des Typs $\text{R}_n\text{P}(\text{NMe}_2)_{3-n}$, wobei R ein beliebiger Rest sein soll, ist die Aufspaltung des Signals der NCH_3 -Protonen in ein Dublett durch Kopplung mit dem ^{31}P -Kern vom Kernspin $1/2$. Der Betrag der Kopplungskonstanten über drei Bindungen $^3J_{\text{PNCH}}$ liegt üblicherweise zwischen 8 und 19 Hz. Kleinere Werte werden durch Einführung von Gruppen erhalten, die mit Phosphor um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs konkurrieren ¹²⁹⁾,

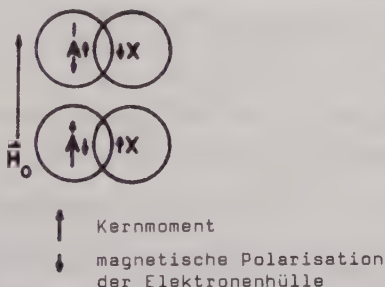
Tab. 24 ^1H -NMR-Daten von einigen Aminophosphinen

R_2NPX_2	$\delta^1\text{H}$ NCH ppm	^3J PNCH Hz	$\delta^1\text{H}$ ppm	J Hz	Lsm.	Lit.
Me_2NPF_2	-2.22	8.9	-	-	C_6H_6	127)
Me_2NPCl_2	-2.82	12.6	-	-	CCl_4	18)
Et_2NPBr_2	-3.39	13.85	-	-	-	41)
Me_2NPPH_2	-2.03	9.9	-	-	-	116)
$\text{Me}_2\text{NP}(\text{OMe})_2$	-2.53	8.5	-3.30	11.8	C_6D_6	114)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	-2.56	8.8	-	-	C_6H_6	115)
Me_2NPMe_2	-2.47	9.77	-0.99	5.55	-	116)
$\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$	-2.91	14.0	-	-	CCl_4	77)
$\text{Me}_2\text{NP}(\text{Me})\text{Cl}$	-2.66	13.3	-1.65	11.4	-	117)
$\text{Me}_2\text{NMENPCl}_2$	-2.79	7.2	-2.57	0.9	CCl_4	128)
$\text{Me}_2\text{NMENPF}_2$	-2.61	5.2	-2.53	-	CCl_4	128)
$(\text{R}_2\text{N})_2\text{PX}$						
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PF}$	-2.50	8.8	-	-	CCl_4	127)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$	-2.65	12.0	-	-	C_6H_6	18)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PPh}$	-2.30	8.8	-	-	-	116)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POMe}$	-2.55	8.6	-3.32	12.46	C_6D_6	114)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	-2.56	8.8	-	-	C_6H_6	115)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PMe}$	-2.63	8.73	-1.14	7.49	-	116)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$	-2.75	10.0	-	-	-	77)
$\text{MeN}(\text{PCl}_2)_2$	-3.0	3.0	-	-	-	87)
$\text{MeN}(\text{PF}_2)_2$	-2.4	3.2	-	-	-	87)
$(\text{Me}_2\text{NMEN})_2\text{PCl}$	-2.69	7.3	-2.49	-	CCl_4	128)
$(\text{Me}_2\text{NMEN})_2\text{PF}$	-2.58	5.7	-2.46	-	CCl_4	128)
$(\text{Me}_2\text{NMEN})_2\text{PPh}$	-2.44	5.0	-2.34	-	-	125)
$(\text{Me}_2\text{NMEN})_3\text{P}$	-2.41	4.5	-2.43	-	-	125)

wie z.B. X_2B- , X_2P oder C_6H_5 am Stickstoff. Einige Vertreter der Aminophosphine, die sich zum Vergleich mit Hydrazinophosphinen anbieten, sind in Tab. 24 aufgeführt.

Aus Tab.24 wird ersichtlich, daß die δ^1H -Werte von Aminophosphinen in einem ziemlich schmalen Bereich liegen. Das ist zu erwarten, da sich der Substituentenwechsel erst in einer beträchtlichen Entfernung vom 1H -Kern vollzieht, nämlich 4 Bindungen von ihm entfernt.

Das Zustandekommen einer Spin-Spin-Kopplung $^3J_{PNCH}$ über drei Bindungen läßt sich in dem vereinfachten Bild der Kopplung zweier benachbarter Kerne mit dem Kernspin $1/2$ anschaulich darstellen.



Der Kern A verursacht durch sein Moment eine schwache Polarisation der Elektronenhülle, die über die Bindungsorbitale unter Beachtung des Pauli-Prinzips zum Kern X weitergeleitet wird ¹⁰⁵). Das äußere Feld am Kern X wird dann je nach dem Spinzustand von A geschwächt oder verstärkt. Für Kern A, wie auch für X, resultieren zwei verschiedene Energieniveaus, die zur Aufspaltung der Resonanzsignale von A und X führen. Da diese Energieunterschiede zwischen den zwei Spineinstellungen sehr klein sind (nur Bruchteile von cal/Mol) gilt nach dem Boltzmann'schen Verteilungsgesetz, daß beide Spinpopulationen praktisch gleich groß sind, so daß die Linien der Dubletts gleich intensiv sind. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten ist laut Definition positiv, wenn der energieärmere Zustand mit einer antiparallelen Einstellung der Kernmomente verknüpft ist. Dieses Modell beschreibt nur die Tatsache, nicht die Größe der Aufspaltung und das Auftreten verschiedener Vorzeichen.

Die Konstante der induzierten Kopplung, die in Flüssigkeiten nur über

Bindungselektronen beobachtet wird, setzt sich für zwei Kerne N und N' aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$J_{NN'} = J_{NN'}(1) + J_{NN'}(2) + J_{NN'}(3) \quad (42)$$

Der erste Term gibt die Wechselwirkung der Kernspins über die Bahnmomente der Bindungselektronen wieder. Das magnetische Moment eines Korns induziert im Molekül Ströme, deren magnetische Momente wiederum die anderen Kernspins beeinflussen.

Der zweite Term beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Dipole von Kernen und Elektronen und gilt, wenn der Dipolabstand im Vergleich zu deren Ausdehnung groß ist.

Der dritte Term hängt von den Eigenschaften der am Kernort befindlichen Elektronen ab und heißt nach dem Physiker E. Fermi¹³⁰⁾ Fermi-Kontaktterm. Wegen seiner Bedeutung wurde sein Beitrag für die Kopplung am häufigsten untersucht¹³¹⁾. Danach hängt er vom s-Charakter der beteiligten Bindungen ab. Ersetzt man die Kopplungskonstanten $J_{NN'}$ durch die reduzierten Konstanten $K_{NN'}$, so ergibt sich für leichte Kerne die Proportionalität:

$$K_{NN'} \sim a_N \cdot a_{N'}$$

Die Fermi-Kontaktenergie a_N (am Kern N) ist in zwei Anteile separierbar¹³²⁾:

$$a_N = a_N(s) + a_N(\text{core pol}) \quad (43)$$

Der positive Term $a_N(s)$ gibt den direkten Fermikontakt der Valenz-s-Elektronen wieder. Der indirekte Fermi-Kontaktterm $a_N(\text{core pol})$ hängt von der Wechselwirkung mit polarisierten s-Elektronen des Rumpfes (core) ab. Spielen für die Bindung hauptsächlich p-Orbitale eine Rolle, wie in den Gruppen VI und VII des Periodensystems (z.B. ^{19}F), dominiert der Einfluß der indirekten Fermi-Kontakt-Energie. In den Gruppen I bis IV sind immer s-Orbitale an der Bindung beteiligt, so daß $a_N(s)$ überwiegt. Kerne der Gruppe V liegen an der Grenze, $a_N(\text{core pol})$ kann positiv oder negativ sein. Daraus leitet sich eine einfache Regel ab: Nimmt der s-Charakter der an der Kopplung beteiligten Atomorbitale zu, wird $K_{NN'}$ größer (wenn $K > 0$)¹³³⁾.

Für die Kopplung über mehr als eine Bindung, etwa $^2K_{XYZ}$, kommt zu den Kontakttermen a_X und a_Y noch γ_{XYZ} hinzu, ein Transmissionsfaktor für die Elektronen-Spin-Information von den X- zu den Z-Orbitalen, die an der Bindung beteiligt sind¹³³⁾. γ_{XYZ} ist eine Funktion der Austausch-

integrale, hängt also von der Hybridisierung an Y, von Bindungswinkeln, Substituenten etc. ab, γ kann positiv oder negativ sein. Dieses Modell hat sich bei der Vorhersage von Größe und Vorzeichen der Kopplung in Methylphosphinen ^{134,137,133)} bewährt.

Elektronegative Substituenten bevorzugen wegen der höheren Polarisierbarkeit von p-Elektronen Bindungen mit überwiegendem p-Charakter, so daß sich der atomare s-Charakter in Bindungen konzentriert, die zu elektropositiven Substituenten gerichtet sind ¹⁴¹⁾. Zudem erhöhen elektronegative Substituenten die effektive Kernladung und damit die s-Elektronendichte am Kernort ¹⁴²⁾.

Für die Kopplung über drei Bindungen kann man einen ähnlichen Formalismus anwenden, doch ist die quantitative Behandlung erheblich komplizierter, so daß sich weniger theoretische, sondern vielmehr semiempirische Arbeiten mit der Kopplung $^3J_{PNCH}$ beschäftigen. Nachdem für die Kopplungen $^3J_{PCC}$ und $^3J_{POCH}$ ein positives Vorzeichen gefunden wurde, nahm man auch für $^3J_{PNCH}$ dasselbe Vorzeichen an ^{134,137)}. Diese Annahme wurde an Phosphonitrilen bestätigt ¹³⁸⁾.

Nimmt man für $^3J_{PNCH}$ wie für $^2J_{PCH}$ eine Abhängigkeit vom s-Charakter der beteiligten P- und N-Bindungssorbitale an ⁵⁹⁾, läßt sich der Gang in den Aminophosphinen R_2NPX_2 (Tab.24) erklären. Beim Uebergang von Me_2PNMe_2 mit elektropositivem X zu $Me_2NP(Me)Cl$ und Me_2NPCl_2 mit elektronegativerem X nimmt die Kopplungskonstante zu. Wenn nun die Elektronegativität der Substituenten am Phosphor allein zur Erhöhung der s-Anteile in den übrigen Bindungen und damit zur Zunahme der Kopplungskonstanten führt, ist die Abnahme von $^3J_{PNCH}$ in der Reihe F, Cl, Br nicht zu erklären. Auch fällt auf, daß $^3J_{PNCH}$ stets größer ist als $^2J_{PCH}$, obwohl die Kopplungstransmission generell mit der Zahl der Bindungen abnimmt, und daher $^2J_{PCH}$ den größeren Betrag haben müßte. Als Erklärung bietet sich zum einen die Möglichkeit an, daß bei $^3J_{PNCH}$ $a_N(s)$

und $a_N(\text{core pol})$ gleiches Vorzeichen haben, bei ${}^2J_{\text{PCH}}$ entgegengesetztes Vorzeichen, so daß 3J größer ist, doch kann man auch eine d-p- π -Wechselwirkung von P- und N-Orbitalen diskutieren⁵⁹⁾. Da Fluor ein stärkerer π -Donor als Chlor und Brom ist und stärker in Konkurrenz mit dem Aminstickstoff um die freien d-Orbitale treten sollte, ist der π -Charakter der P-N-Bindung und damit die Kopplungstransmission über π -Bindungen in Me_2NPF_2 kleiner als in den Cl- und Br-Derivaten. Dabei wird man aber nicht die Bindungsverhältnisse am Stickstoff außer acht lassen dürfen, die nicht die Phosphorbindung betreffen und unberücksichtigt geblieben sind.

Die Kopplung ${}^3J_{\text{PNCH}}$ in Hydrazinophosphinen ist durchweg kleiner als in vergleichbaren Aminophosphinen. Der Bindungswinkel NPN bzw. NPX und die Elektronegativitäten von Amino- und Hydrazinogruppe sind hier unterschiedlich. Zusätzlich taucht in dieser Verbindungsklasse auch eine "long range" Kopplung über vier Bindungen, ${}^4J_{\text{PNNCH}}$, auf. Diese wird allerdings nicht immer beobachtet, beträgt aber in $\text{Cl}_2\text{PNMeNMe}_2$ 0.9 Hz¹²⁸⁾. Kopplungen über C anstelle von N sind im allgemeinen größer¹³⁹⁾.

Für ein symmetrisches Hydrazinodiphosphin mit dem Strukturelement $=\text{P}(\text{MeN}-\text{NMe})\text{P}=$ hat das Auftreten einer "long range"-Kopplung erhebliche Konsequenzen für den Spektrentyp. Wenn die Methylprotonen zwar die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, die Kopplungskonstanten zu den verschiedenen Kernen aber unterschiedlich sind, sind die Protonen nicht mehr magnetisch äquivalent. Das Spinsystem der ${}^1\text{H}$ und ${}^{31}\text{P}$ -Kerne kann dann nach der Nomenklatur von Corio¹⁴⁰⁾ als $X_3AA'X_3'$ -Typ betrachtet werden. Das Aussehen der Spektren von ${}^1\text{H}(\text{Kern X})$ hängt sehr stark vom Verhältnis der einzelnen Kopplungsparameter zueinander ab. R.K. Harris hat unter gewissen Vereinfachungen einige typische Spektren des $X_3AA'X_3'$ -Typs berechnet¹⁰⁾. Als J_{AX} , $J_{\text{AX}'}$ und J_{A} werden die Kopplungen ${}^3J_{\text{PNCH}}$, ${}^4J_{\text{PNNCH}}$ und ${}^3J_{\text{PNNP}}$ bezeichnet. Die Kopplungen $J_{\text{XX'}}$ werden gleich Null

gesetzt und nur Kerne mit Spin $1/2$ zugelassen. N ist die Summe, L die Differenz der Kopplungskonstanten: $N = J_{AX} + J_{AX'}$, $L = J_{AX} - J_{AX'}$. Die für einige Werte von L/J_A typischen Spektren sind in Abb. 7 durch Strichdiagramme wiedergegeben.

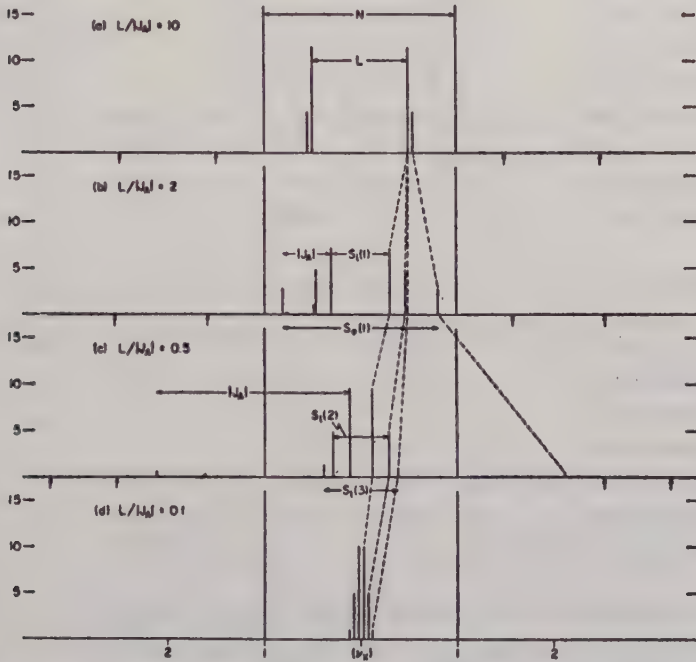


Diagram to illustrate the variation of the X spectrum of $X_3AA'X_3'$ systems with changes in L/J_A . The relative intensities (as explained in the text) are plotted along the ordinates. The abscissae give line positions in units of L . The value of N is taken to be $2L$ (therefore J_{AX} and $J_{AX'}$ have the same sign). The small vertical arrows mark the positions of outer lines, which have negligible intensity (< 0.00); for $x = 2$ and 3. In (d) all three outer lines lie between 10 and 10.5 units of L from the center ($= J_A$) and their total intensity is less than 0.04. Spectra (a) and (d) approach limiting cases B and A discussed in the text.

Abb. 7 Typische X-Spektren eines $X_3AA'X_3'$ -Systems ¹⁰⁾

Tab. 25 ^1H -NMR-Daten einiger Hydrazinodiphosphine

$\text{XP}(\text{MeNNMe})_2\text{PX}$	$\delta^1\text{H}_{\text{NCH}}$ ppm	$^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ Hz	$\delta^1\text{H}_{\text{X}}$	$\text{J}_{\text{PH}}(\text{X})$ Lsm.
$\text{FP}(\text{MeNNMe})_2\text{PF}^{16)}$	-2.85	15.0		CHCl_3
$\text{ClP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCl}$	<u>2</u> -2.65 D	16.8		C_6H_6
$\text{BrP}(\text{MeNNMe})_2\text{PBr}$	<u>4</u> -2.51 D	17.8		"
$\text{JP}(\text{MeNNMe})_2\text{PJ}$	<u>6</u> -2.20 D	18.8		"
$\text{PhP}(\text{MeNNMe})_2\text{PPh}^{6)}$	-3.04 D	14.5		
$\text{MeOP}(\text{MeNNMe})_2\text{POMe}$	<u>12</u> -2.92 D	14.7	-3.19 D	13.8
$\text{Me}_2\text{NP}(\text{MeNNMe})_2\text{PNMe}_2$	<u>11</u> -2.77 D	9.6	-2.66 D	8.8
$\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$	<u>7</u> -2.84 D	13.0	-1.45 D	7.3
$\text{NCP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCN}$	<u>14</u> -2.55 D	14.8		"

$\text{X}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PX}_2$

$\text{F}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PF}_2$	-2.87" M"	3.5	$^4\text{J}=2.5$	CHCl_3
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PCl}_2$	<u>3</u> -2.55" T"	7.6		"
$\text{Br}_2(\text{MeNNMe})\text{PBr}_2$	<u>5</u> -2.56" T"	8.4		"
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PPh}_2^{6)}$	<u>29</u> -2.68" T"	2.0		
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	<u>10</u> -2.46 D	11.9	-2.47 D	8.8
$\text{Me}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PMe}_2$	<u>27</u> -2.64" T"	5.8 ⁺	-1.05" T"	6.4
$\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{Cl})\text{Me}$	<u>8</u> -2.65 D	10.6	-1.26 D	12.9

D = Dublett, "T" = Pseudotriplett $\left| ^3\text{J}_{\text{PNCH}} + ^4\text{J}_{\text{PNNCH}} \right|$
 $+ ^3\text{J}_{\text{PNCH}} = 5.0, ^4\text{J}_{\text{PNNCH}} = 0.8, ^3\text{J}_{\text{PNNP}} = 10.8 \text{ Hz}$

Für die ^1H -Spektren der untersuchten Hydrazinodiphosphine wird ein sehr unterschiedliches Erscheinungsbild gefunden. Sechsringe vom Typ $\text{XP}(\text{MeNNMe})_2\text{PX}$ zeigen in allen Fällen einfache Dublettstrukturen der ^1H -Signale, die "long range"-Kopplung ist also Null und die Methylprotonen sind magnetisch äquivalent. Bei offenkettigen Spezies (z.B. 8) beobachtet man sowohl einfache Dubletts als auch Pseudotripletts (z.B. in 27, s. Abb. 9). In Tab. 25 werden letztere mit "T" bezeichnet.

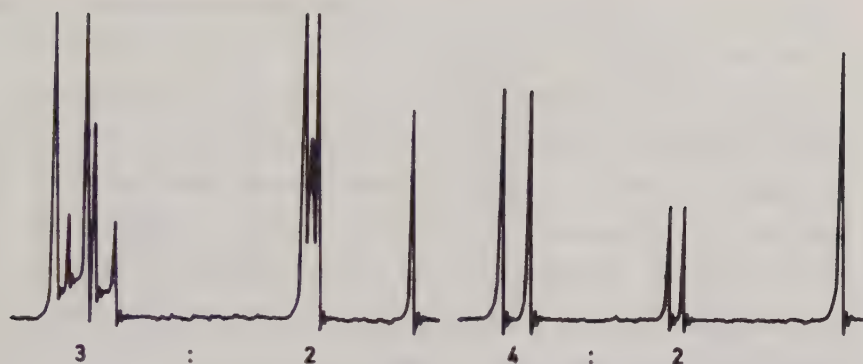


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum von 16 und 7

Da zwischen den ^1H -Verschiebungen und den Elektronegativitäten der Reste X, den Kopplungskonstanten oder $\delta^{31}\text{P}$ keine einfache rechnerische Beziehung hergestellt werden kann, wird auf eine eingehende Diskussion verzichtet.

Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ überstreichen einen größeren Bereich als die vergleichbarer Aminophosphine. Auch sind sie durchwegs größer. Lediglich bei der Verbindung 11 ist die Zunahme mit 0.8 Hz klein. Sie kann auf eine geringe Aufweitung des endocyclischen NPN-Winkels gegenüber 9 zurückgeführt werden. $\delta^{31}\text{P}$ ist mit dieser Deutung konsistent.

Mit Ausnahme der Halogenverbindungen 3 und 5 liegen die anderen Werte für $^3J_{\text{PNCH}}$ in der gleichen Größenordnung. Neben der Zunahme von $^3J_{\text{PNCH}}$ tritt gleichzeitig eine relative Hochfeldverschiebung von $\delta^1\text{H}$ im Vergleich zu den Aminophosphinen auf. Die Berücksichtigung der in VI. 1.2 eingeführten dp- π -Anteile in den P-N-Bindungen liefert neben der wahrscheinlichen Winkelaufweitung am Phosphor die Erklärung für die Vergrößerung der Kopplungskonstante gegenüber scheinbar ähnlichen Verbindungen.

Wenn, wie in VI 1.2. angenommen, bei den Hydrazino-halogen-phosphinen in der Reihe J, Br, Cl, F ein steigender π -Anteil der P-Hal-Bindung die Verschiebung maßgeblich beeinflußt, sollte der entsprechend aus der P-N-Bindung abgezogene π -Beitrag die Kopplungsübertragung verringern. Der stärkste π -Ligand, $-NMe_2$, schwächt die P-N- π -Bindung im Ring am stärksten, die endocyclische Kopplung $^3J_{PNCH}$ ist deshalb am kleinsten. Ergebnisse aus der PE-Spektroskopie¹⁵⁶⁾ sind z.T. mit dieser Deutung nicht konsistent, doch liegt für eine gesicherte Beurteilung noch zu wenig Material vor.

Die Kopplungstransmission über 4 Bindungen ist unter anderem von Die-derwinkeln, d.h. der Lage der einsamen N-Elektronenpaare zueinander abhängig, falls die Kopplung überhaupt über Bindungen und nicht durch den Raum erfolgt¹⁴³⁾. Möglicherweise ist auf Grund der zentrosymmetrischen Struktur der Transmissionsfaktor γ an einem N größer als Null, am anderen kleiner als Null¹³³⁾, d.h. die gesamte Informationsübertragung ist daher in Sechseringen wie 2 gleich Null.

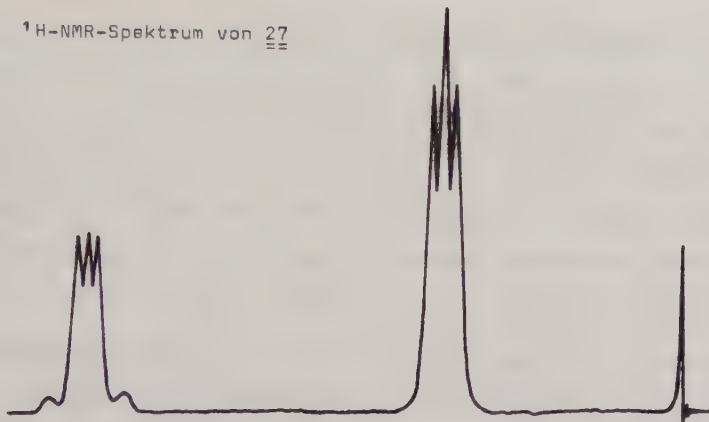
Die offenkettigen PNNP-Verbindungen 3, 5, 27 und 29 zeigen Pseudotriplets im 1H -NMR-Spektrum, die, bis auf eine Ausnahme, nur drei Peaks sichtbar werden lassen. Die einzelnen Kopplungskonstanten sind daraus nicht kalkulierbar, da der Abstand der äußeren Linien nur die Summe der P-H-Kopplungen wiedergibt. Aus der Signalform (vgl. Abb. 7) läßt sich schließen, daß 4J und 3J gleiches Vorzeichen haben müssen.

Allein Verbindung 27 läßt neben den Tripletlinien im Abstand 21.6 Hz zwei sog. "äußere Linien" erkennen (Abb. 9), so daß nun Kopplung $^3J_{PNNP}$ (10.8 Hz) entnommen werden kann (vergl. Abb. 7c).

Eine Berechnung des Spektrums mit dem Programm LAME⁺ führt zur besten Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, wenn für $^3J_{PNCH} = 5.0$ Hz und für $^4J_{PNNCH} = 0.8$ Hz gewählt wird. Die Kopplung

⁺) Das FORTRAN-Programm LAME stellte Herr Dr. R. Knorr zur Verfügung.

Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum von 27



$^3J_{\text{PNNP}}$ ist somit größer als in $\text{F}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PF}_2$ (3.5 Hz) ¹⁶⁾. Das Signal für die H_3CP -Protonen ist in überraschender Weise aufgespalten. Eine Kopplung $^3J_{\text{PH}}$ über 5 Bindungen sollte sehr klein sein, könnte aber zu dem beobachteten Pseudotriplett führen, da die Methylprotonen an verschiedenen Phosphoratomen dann nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Eine "through space" - Wechselwirkung wäre auch vorstellbar.

Um das unterschiedliche Verhalten der PNNP-Ketten 8 und 10 zu erklären, mußten wahrscheinlich Strukturuntersuchungen durchgeführt und über einen größeren Bereich temperaturabhängige Spektren aufgenommen werden. Die Beteiligung verschiedener Rotamerer könnte einen ähnlichen Einfluß nehmen wie etwa in $\text{F}_2\text{PMeNNMePF}_2$ ¹⁶⁾.

Vom Sechsring 7 wurden einige Addukte dargestellt und NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Tab. 26).

Tab. 26 ^1H -NMR-Daten einiger Addukte von 7

Verbindung	$\delta^1\text{H}_{\text{NCH}_3}$ ppm	$^3J_{\text{PNCH}}$ Hz	$\delta^1\text{H}_{\text{PCH}}$ ppm	$^2J_{\text{PCH}}$ Hz	Lsm.
$\text{Me}(\text{O})\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$	-2.63	6.7	-1.18	15.2	C_6H_6
$\text{Me}(\text{S})\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}(\text{S})\text{Me}$	-3.02	9.3	-1.85	14.1	CH_2Cl_2
$\text{Me}(\text{Se})\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}(\text{Se})\text{Me}$	-3.08	11.2	-1.98	13.0	"
$\text{Me}(\text{Te})\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}(\text{Te})\text{Me}$	-2.90	11.8	-1.35	13.3	"
$\text{Me}(\text{BH}_3)\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Me}$	-2.56	9.1	-1.25	9.2	"
$\text{Ni}(\text{CO})_3\underset{\text{Me}}{\text{P}}(\text{MeNNMe})_2\underset{\text{Me}}{\text{P}}\text{Ni}(\text{CO})_3$	-3.00	11.8	-1.83	3.0	"

Daß bei Erhöhung der Koordination am Phosphoratom die Kopplung $^3J_{\text{PNCH}}$ in Aminophosphinen abnimmt, widerspricht aller bisherigen Erfahrung¹³⁸⁾. Zwischen verschiedenen Deutungsmöglichkeiten kann aber ohne Kenntnis der Strukturen nicht entschieden werden. Einmal könnte $^3J_{\text{PNCH}}$ negativ sein und bei Quaternierung am P positiver werden. Zum anderen könnten völlig verschiedene strukturelle Eigenschaften vorliegen, die eine Verringerung der Kopplungstransmission mit sich bringen.

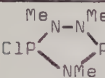
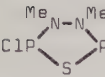
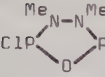
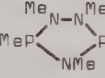
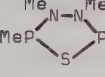
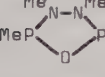
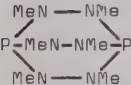
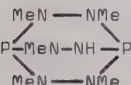
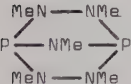
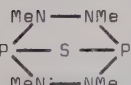
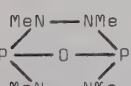
In den dargestellten $\text{P}_2\text{N}_2\text{Y}$ -Fünfringen zeigt das ^1H -Signal der Hydrazinbrücke Dublettstruktur. Die Kopplungskonstante nimmt gegenüber den PNNP-Ausgangsverbindungen zu, insbesondere in den Chlorverbindungen 15, 17 und 19. Die Winkelaufweitung am Fünfring im Vergleich zur PNNP-Kette und der damit zunehmende s-Anteil in der PN-Bindung sind dabei wahrscheinlich von größtem Einfluß.

$^3J_{\text{PNCH}}$ ist in der Hydrazinbrücke immer größer als in der Iminobrücke, obwohl der Iminostickstoff sicher elektropositiver und stärker sp^2 -hybridisiert ist. Die π -Bindungsordnung in der Imino-P-N-Bindung ist hingegen kleiner, da ein Donoratom mit zwei Acceptoren in Wechselwirkung steht, so daß die Kopplungsübertragung in die Hydrazinbrücke stärker ist. Obwohl der Stickstoff elektronegativer als Schwefel ist, ist in den S-verbrückten Spezies die Kopplung größer, da die P-N-Bindungsordnung zum Hydrazinstickstoff wegen der schwächeren Donorkonkurrenz von S größer sein sollte.

Eine temperaturabhängige Aufspaltung der ^1H -Signale wird nicht beobachtet.

Nimmt man bei Raumtemperatur eine "envelope"-Struktur mit C_s -Symmetrie wie in $(\text{H}_2\text{CS})_2\text{PCl}^{102)}$ an, dann sind in 16 die Methylprotonen am Phosphor isochron. Da sie aber unterschiedlich mit den ^{31}P -Kernen koppeln, sind sie magnetisch nicht äquivalent, so daß man dafür im Gegensatz zu 7 ein Pseudotriplett erhält (s. Abb. 8).

Tab. 27 ^1H -NMR-Daten einiger Hydrazinodiphosphine (in Benzol)

Fünfringsysteme	$\delta^1\text{H}(\text{MeNN})$ ppm	$^3\text{J}(\text{MeNN})$ Hz	$\delta^1\text{H}(\text{MeX})$ ppm	$\text{J}(\text{MeX})$ Hz
	<u>15</u> -2.21 D	17.3	-2.34 T	12.3 (NMe)
	<u>17</u> -2.59 D	18.0		
	<u>19</u> -2.42 D	13.2		
	<u>16</u> -2.92 D	14.3	-2.64 T -0.95 "T"	11.1 (NMe) 6.5 (PMe)
	<u>18</u> -2.82 D	13.4	-1.48 D	11.2 (PMe)
	<u>20</u> -3.05 D	12.8	-1.21 D	7.3 (PMe)
Bicyclen				
	<u>1</u> -2.78 "T"	15.2		
	<u>21</u> -2.77 D <u>21</u> -2.76 D	15.6 15.2	-2.81 D	15.0 (NMe)
	<u>23</u> -2.57 D	15.4	-2.79 T	12.8 (NMe)
	<u>24</u> -2.54 D	17.8		
	<u>25</u> -2.51 D	14.8		

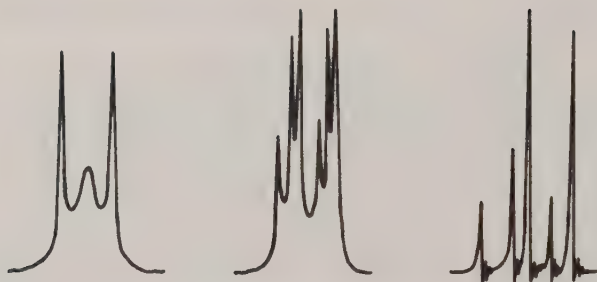


Abb.10 ^1H -NMR-Spektren der Bicyclen 1, 21 und 23

Die ^1H -Spektren der Bicyclen 1 und 21 unterscheiden sich voneinander erwartungsgemäß stark, obwohl in 21 nur eine Methylgruppe durch H ersetzt wird. Die chemischen Verschiebungen $\delta^1\text{H}$ unterscheiden sich zwar nur um 0.02 ppm, aber für 21 werden drei einfache Dubletts im Flächenverhältnis 2:2:1 beobachtet, die auch beim Dehnen und bei 100 MHz keine weitere Aufspaltung zeigen. Da sich die ^{31}P -Kerne in 21 in verschiedener chemischer Umgebung befinden, läßt sich im ^{31}P -Spektrum eine Kopplung $^3\text{J}_{\text{PNNP}}$ beobachten. Legt man diesen Wert von 32.0 Hz auch für die Kopplung der P-Kerne in 1 zu Grunde (die Strukturen werden sehr ähnlich sein), dann stimmt das mit dem Programm LAME berechnete Spektrum am besten mit dem Experiment überein, wenn $^3\text{J}_{\text{PNCH}} = 12.8 \text{ Hz}$ und $^4\text{J}_{\text{PNNCH}} = 2.4 \text{ Hz}$ (Spin-system $\text{X}_9\text{AA}'\text{X}_9'$).

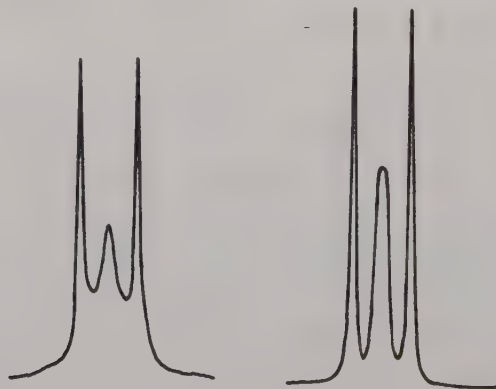


Abb.11 Experimentelles und berechnetes Spektrum für 1

Für 21 kann man auf keinen Fall ein Spektrum für ein "gestrichenes System" erwarten, da die chemisch äquivalenten Protonen immer auch magnetisch äquivalent sind, so daß höchstens eine Feinaufspaltung der Dublettlinien zustande kommen könnte. Dies ist aber nicht der Fall.

Außer 21 können alle in dieser Arbeit beschriebenen Hydrazinodiphosphine eine höhere Molekülsymmetrie als C_1 besitzen. 1 hat angenähert D_3 -Symmetrie (ohne Inversionszentrum), 2 praktisch C_{2h} mit Inversionszentrum¹⁴⁾ (s.S. 119). Das PE-Spektrum von 3 läßt auf einen Diederwinkel von 90° zwischen den einsamen Elektronenpaaren des Stickstoffs schließen (s.S. 99), so daß im Molekül kein Symmetriezentrum vorliegt. Die 1H -NMR-Spektren von 1 und 3 entsprechen dem X-Teil in $AX_nX'_nA'$ -Systemen, für 2 findet man nur ein Dublett eines AX-Systems.

Da für das zentrosymmetrische System 2 die long-range Kopplung über Bindungen aus theoretischen Gründen gleich Null sein kann (s.S. 90), ist ein Zusammenhang zwischen Molekülsymmetrie und Spektrentyp denkbar. Die vorliegenden Strukturinformationen sind aber für eine fundierte Diskussion nicht ausreichend. Strukturbestimmungen an einer Reihe von Verbindungen sollten Auskunft über deren Molekülsymmetrie geben, so daß umgekehrt aus NMR-Spektren Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie gezogen werden können. Besonders interessant wären in diesem Zusammenhang - bisher noch nicht aufgefundene - P_2N_4 -Sechsringsysteme, deren 1H -NMR-Spektren einem $AX_6X'_6A'$ -Spinsystem entsprechen.

2. Photoelektronenspektren

Von einer Reihe von Verbindungen, die diese Arbeit beschreibt, wurden PE-Spektren aufgenommen. Allerdings sind die Strukturen nur von einigen dieser Verbindungen bekannt, für andere können verschiedene Struktur- und Bindungsverhältnisse diskutiert werden. Daher wurden Versuche zur Korrelation von CNDO/S-Orbitalenergien mit He(I)-PE-Banden nur bei Molekülen unternommen, deren Strukturen durch eigene Arbeiten aufgeklärt oder von anderen Autoren beschrieben wurden. Soweit möglich, wurden Hydrazinverbindungen mit Aminoderivaten verglichen.

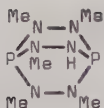
2.1 Phosphorverbindungen

Die Gerüstatome der bicyclischen Verbindung 1 stellen in erster Näherung ein anorganisches Analogon zum Barrelen dar. $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Ramanpektren legen eine hohe Symmetrie nahe ⁸⁾. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt in etwa die Punktsymmetrie D_3 für das Molekül. Geringe Abweichungen hiervon lassen sich wahrscheinlich auf Packungseffekte im Gitter zurückführen, so daß 1 nicht in einer trigonalen Raumgruppe, sondern monoklin in $P2_1/c$ kristallisiert ¹⁴⁾. Im gasförmigen Zustand wird man aber ebenso wie in Lösung von einer idealen Molekülsymmetrie D_3 ausgehen dürfen. Aus den gemittelten Strukturparametern der Kristallstrukturdaten ¹⁴⁾ lassen sich die Koordinaten des idealisierten Moleküls 1 errechnen ¹⁴⁸⁾. Die daraus mit modifizierten CNDO/2-Rechnungen ¹⁴⁹⁾ erhaltenen Orbitalenergien $-\epsilon_j$ sind recht gut mit den vertikalen Ionisierungsenergien IE_v aus He(I)-PE-Spektren (Abb.12) vergleichbar (Tab. 28).

Die quantitative Übereinstimmung ist befriedigend. Die zweite und die vierte Bande im PE-Spektrum sind doppelt so stark wie die erste. Die Rechnung erklärt dies durch Entartung der MOs 2 und 3 sowie 5 und 6. Die PE-Spektren stehen mit einer D_3 -Symmetrie von 1 in Einklang. Die

Banden geringer Ionisierungsenergie lassen sich noch gut einzelnen MOs zuordnen, wie Abb.12 zeigt.

Tab. 28 Vertikale Ionisierungsenergien IE_V (eV) und CNDO/S-Orbital-energien $-\epsilon-2$ (eV) von PN_3 -Verbindungen

Verbindung		IE_V	$-\epsilon-2$	
$P(MeNNMe)_3$ <u>1</u>	(1)	7.01	7.91	a_1
	(2)	8.05	8.24	e
	(3)	9.07	9.04	a_2
	(4)	9.4	9.16	e
	(5)	10.32	9.74	a_1
 $\underline{\underline{21}}$	(1)	7.13	+)	
	(2)	8.20		
	(3)	9.25		
	(4)	9.5		
	(5)	9.80		
	(6)	10.1		
	(7)	10.61		
	(8)	12.6		
$P(NMe_2)_3$ <u>9</u>	(1)	7.61		
	(2)	7.89		
	(3)	8.86		
	(4)	9.98		

+) Strukturanalyse von 21 liegt nicht vor.

So sind die höchsten besetzten MOs in 1 vorwiegend am Stickstoff lokalisiert; erst im MO (4) kommen merkliche Koeffizienten am P hinzu, während die MOs 7 und 8 hohen "lone pair"-Charakter besitzen. Daß der Ionisierung bei 10.32 eV ein hoher P-"lone pair"-Charakter zukommt, schlossen M. B. Robin et al.¹⁵⁰⁾ aus der Intensitätsabnahme der Bande bei He(II)Ionisierung. Wechselwirkungen, die d-Orbitale am Phosphor miteinbeziehen, lassen sich zwar diskutieren, doch ist die erzielte Energieabsenkung nicht

sehr groß.

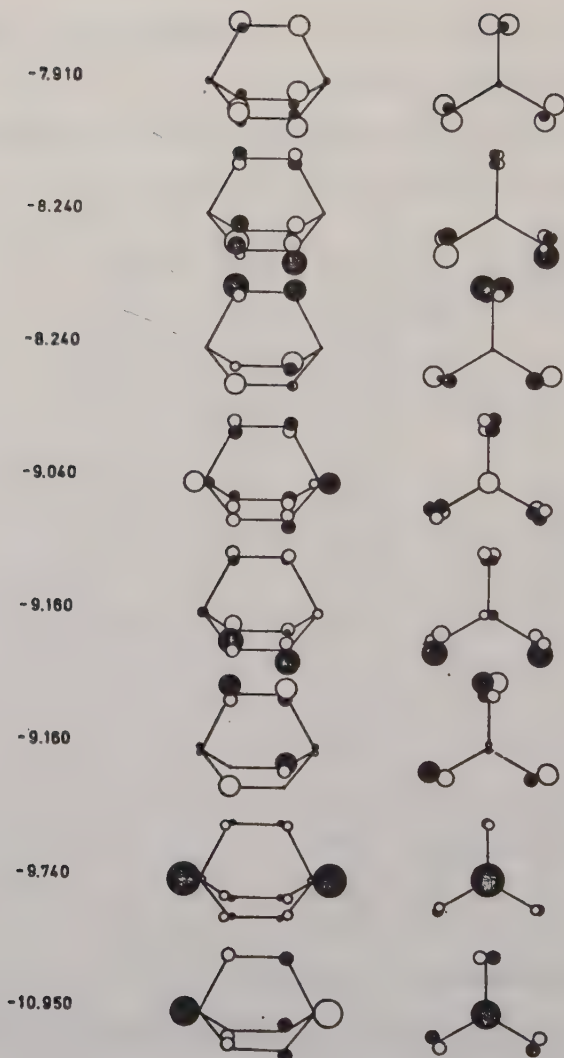


Abb.12 CNDO-Orbitaldiagramm für 1

Ein Einfluß auf kernmagnetische Resonanzphänomene läßt sich damit nicht belegen, aber auch nicht widerlegen.

Ersetzt man in 1 eine Methylgruppe durch Wasserstoff, so liegt die Verbindung 21 vor. 21 lieferte ein PE-Spektrum, das dem von 1 sehr ähnlich

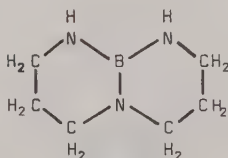
ist und in dem die PE-Banden nur um durchschnittlich 0.15 eV nach höheren Ionisierungsenergien verschoben werden (Abb.14). Das ist ein für die Änderung des induktiven Einflusses typischer Wert ¹⁵⁰⁾. Da die Bandenform jener von 1 gleicht und darüber hinaus die gleiche Energie-Differenz zwischen den einzelnen Banden gefunden wird, dürfte 21 eine Struktur besitzen, die 1 sehr ähnlich ist. Die Banden zwischen 9 und 10 eV sind bei 21 besser aufgelöst als bei 1.

Berechnet man mit den aus Elektronenbeugungsdaten erhaltenen Strukturparametern von $P(NMe_2)_3$ 9 die CNDO/S-Orbitalenergien, so findet man eine schlechte Übereinstimmung mit den IE_V aus den PE-Spektren (Abb.14). Für das Spektrum einer PN_3 -Verbindung erwartet man, daß die $N(p)$ -Niveaus bei C_{3v} -Symmetrie in ein a_1 - und zwei e-Niveaus aufspalten; die Entartung der letzteren wird durch Jahn-Teller-Aufspaltung aufgehoben ¹⁵¹⁾. Die Anhebung der e-Banden gegenüber der a_1 -Bande kann bei 9 aber nicht erklärt werden, da hierzu die P-"lone pairs" mit N-"lone pairs" eine π -Wechselwirkung eingehen müßten. Daher nehmen andere Autoren zur Deutung eine geringere Molekülsymmetrie als C_{3v} an, da dann die Abstoßung zwischen N- und P-"lone pairs" geringer wird ¹⁵²⁾.

Geht man davon aus, daß die beiden ersten Banden im Spektrum von Cl_2PNMe_2 30 und $Cl_2P(MeNNMe)PCl_2$ 3 (Abb.14) den Ionisierungen der "lone pairs" von N und P entsprechen, dann zeigt die fast unveränderte Lage der ersten Ionisierung (9.45 eV bei 30 gegenüber 9.51 eV bei 3), daß die Stickstoff-n-Orbitale praktisch energiegelich sind. Man kann dies als Indiz dafür werten, daß die einsamen Elektronenpaare der Hydrazingruppe nicht in Wechselwirkung treten, d.h. orthogonal zueinander stehen. Die geringfügige Änderung der zweiten Ionisierung (9.96 eV bei 30 gegenüber 10.25 eV bei 3) kann auf induktive Effekte zurückgeführt werden.

2.2 Borverbindungen

Die PE-Spektren von Aminoboranen müssen unter Beteiligung von B-N- π -Bindungsanteilen diskutiert werden ¹⁵⁸⁾. Die B-N-Bindungsordnung ist am höchsten, wenn, in VB-Beschreibung, die p_z -Orbitale von B und N parallel zueinander stehen. Aus sterischen Gründen wird diese Einstellung häufig nicht erreicht; so beträgt z.B. der Verdrehungswinkel bei $B(NMe_2)_3$ 32° ¹⁵⁹⁾. Durch die Verdrehung der BN_2 - gegen die BNC_2 -Ebenen erfolgt eine Destabilisierung der π -MOs. Dies lehrt ein Vergleich der BN- π -Banden von $B(NMe_2)_3$ mit 1.8.10.9-"Triazaboradekalin" (TABD) (s.Tab.29).



"TABD"

Tab. 29 IE_V der zwei energiereichsten MOs von TABD und $B(NMe_2)_3$

	TABD	$B(NMe_2)_3$
(nb)	7.90	7.58
	10.10	9.20

Im nahezu planaren TABD ist das HOMO der Rasse e um 0.32 eV, das bindende π -MO der Rasse a₁ um 0.90 eV gegenüber dem verdrehten $B(NMe_2)_3$ stabilisiert ¹⁵⁸⁾.

Im Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran ³¹ ist die Anordnung der B- und N-Atome gemäß Röntgenbeugung streng planar. Daher sollte die BN- π -Bindungsordnung einen Maximalwert erreicht haben. Da außerdem Kohlenstoff durch den elektronegativeren Stickstoff ersetzt ist, sollte das höchste π -MO im Vergleich zu $B(NMe_2)_3$ stabilisiert werden. Im PE-Spektrum (Tab.30) findet sich in der Tat die erste Ionisierung bei höherer Energie. Die quantitative Übereinstimmung von IE_V mit Orbital-

Energien aus CNDO/S-Rechnungen ist ziemlich gut. Man kann bei einem Korrekturglied von 4 eV daher annehmen, daß die im festen Zustand bestimmte Molekül-Struktur¹⁶¹⁾ auch im gasförmigen Zustand vorliegt.

Tab. 30 Ionisierungsenergien IE_V und CNDO/S-Orbitalenergien von THB und $Me_2NB(MeNNMe)_2BNMe_2$

Verbindung		IE_V	-e-2	
<u>31</u>	(1)	8.12	8.00	a
	(2)	8.50	8.78	a
	(3)	9.08	9.46	
	(4)	10.59	11.03	
	(5)	12.43	11.14	
$Me_2NB(MeNNMe)_2BNMe_2$		7.09	7.01	a ¹⁶⁰⁾
		7.44	7.88	a
		7.79	7.90	b
		8.76	8.16	b
		8.98	9.19	b
		9.83	10.09	a
		11.62	11.20	a
		12.27	11.85	b

An den Darstellungen der MOs aus CNDO-Rechnungen (Abb.13) fällt auf, daß sich für das HOMO des direkt an Bor gebundenen Stickstoffs größere Koeffizienten der Ladungsdichte finden als am benachbarten N der Me_2N -Gruppen. Die Elektronen aus der "B-N- π -Bindung" sind also leichter ionisierbar als die aus dem "lone pair" des entfernteren Stickstoffs. H-Brückenbindungen, die augenscheinlich die Planarität des BN_6 -Gerüsts in 31 erzwingen¹⁶¹⁾, tragen möglicherweise zur Stabilisierung des "lone pairs" bei.

Abb. 13 CNDO-Orbitaldiagramm für $\underline{\underline{31}}$

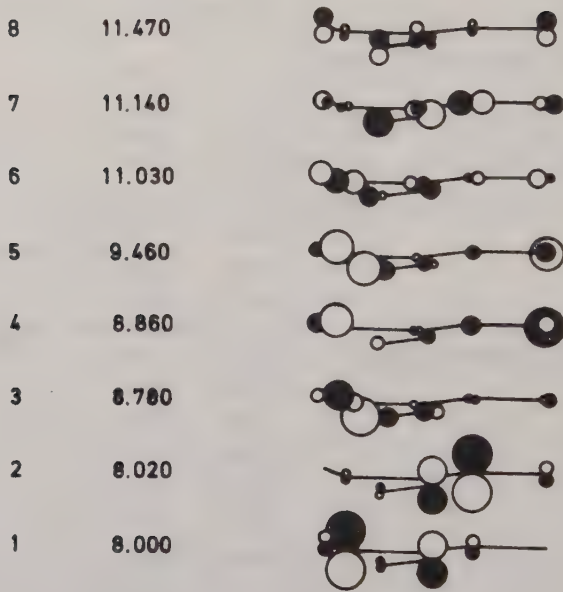
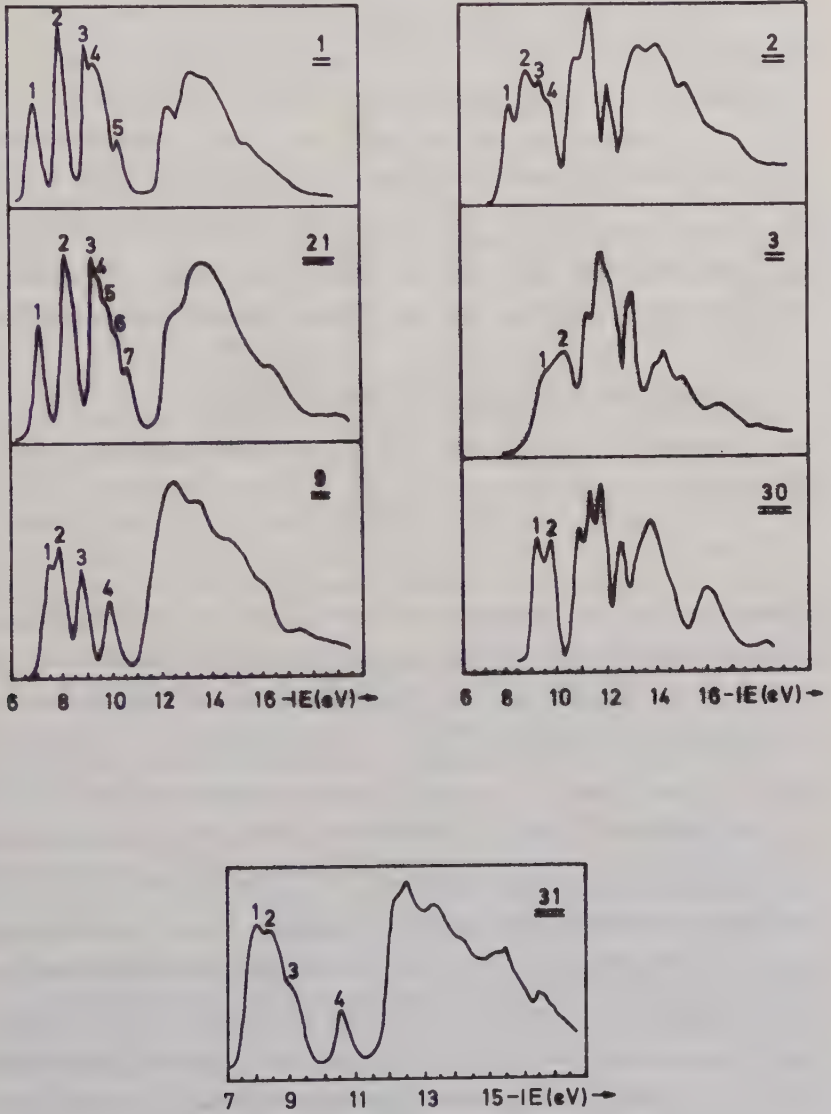


Abb. 14 PE-Spektren der diskutierten Verbindungen

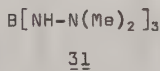


VII. Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Röntgenstrukturanalyse ist neben der Elektronenbeugung ein hervorragendes Mittel zur Aufklärung tatsächlicher Strukturverhältnisse, während bei anderen Methoden indirekt aus sekundären Eigenschaften Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden. Das rasche Anwachsen veröffentlichter Strukturuntersuchungen während der letzten Jahre zeigt deutlich, daß sich diese zwar recht aufwendige Methode trotzdem als Routineverfahren durchgesetzt hat. Zu Theorie und technischen Details der angewendeten Verfahren sei daher auf die einschlägige Literatur verwiesen ^{162,163}).

1. Struktur des Tris(2,2-dimethylhydrazino)borans

Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran ¹⁶⁸ 31 sublimiert in schönen klaren Kristallen



Im Gegensatz dazu ist das isoelektronische, in seinen sterischen Ansprüchen vergleichbare Tris(isopropylamino)boran bei Raumtemperatur flüchtig ¹⁶⁹). IR- und Raman-Spektroskopische Untersuchungen an 31 weisen auf ein Molekül der Punktgruppe C_{3h} hin. Danach liegen die Gerüst-atome B und N in einer Ebene. Als Ursache für diese Planarität der BN_6 -Teilstruktur des 31-Moleküls wurden intramolekulare $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Brückenbindungen diskutiert; durch sie sollten die N-Atome der Me_2N -Gruppen in die Ebene des planar-trigonalen BN_3 -Molekülteils gezwungen werden. In Übereinstimmung hiermit stehen protonenresonanzspektroskopische Daten und die vernachlässigbar geringe Basizität von 31 gegenüber CDCl_3 ¹⁶⁹). Obwohl 31 in Lösung monomer vorliegt, könnte seine große Kristallisationstendenz durch intermolekulare B—N-Koordination und/oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im festen Zustand verursacht sein. Eine Kristallstrukturanalyse sollte hierüber Auskunft geben.

Beschreibung der Struktur

$B[NHNMMe_2]_3$ kristallisierte aus n-Pentan in dünnen, sechseckigen Blättchen. Für die Röntgenstrukturbestimmungen geeignete Kristalle wurden nur bei sehr langsamer Kristallisation (7 Tage) erhalten. Hierbei fielen bis zu 7 mm lange, von sechseckigen Pyramiden begrenzte Prismen an. Dieser Habitus legte nahe, daß sie dem hexagonalen System zugehören.

Die Bestimmung der Elementarzelle bestätigte diese Vermutung. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle wurden zu $a = b = 8.187 \pm 0.004$ und $c = 10.375 \pm 0.006$ Å bestimmt. Hieraus folgt ein c/a -Verhältnis von 1.263:1. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle $\underline{31}$. Nach der Schwebemethode beträgt die Dichte 0.975 g cm^{-3} , die berechnete demgegenüber 1.04 g cm^{-3} . Die gefundene systematische Auslöschung der Reflexe 001 für $l = 2n + 1$ erlaubt als Raumgruppe $P6_3$ und $P6_3/m$.

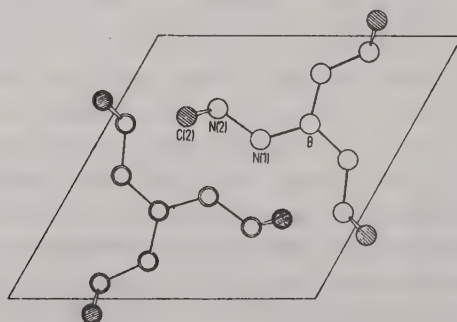
An einem Kristall der ungefähren Größe $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm wurden auf dem Siemens-AED-Diffraktometer vier Oktanten bis zu $\theta = 20^\circ$ mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung vermessen. Nach Datenreduktion und Mittelung verblieben 162 unabhängige Reflexe mit einem Verhältnis Untergrund/Signal kleiner als 0.7. Wegen des kleinen linearen Absorptionskoeffizienten von 0.653 cm^{-1} wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Der statistische Test nach Wilson ergab eindeutig das Vorliegen von Zentrosymmetrie und damit die Raumgruppe $P6_3/m$. Somit liegen die Boratome von $\underline{31}$ auf den speziellen Lagen $1/3, 2/3, 1/4$ und $2/3, 1/3, 3/4$.

Die Patterson-Synthese wurde mit dem Datensatz $hk0$ als Projektion auf die ab -Ebene gerechnet. Dadurch erhielten die übereinanderliegenden Kohlenstoffatome doppeltes Gewicht und traten in der Synthese deutlich hervor. Mit den erhaltenen x, y -Parametern für die C-Atome lieferte die Fourier-Synthese die entsprechenden Parameter für die Stickstoffatome. Mit dieser Information und dem dreidimensionalen Datensatz ergaben sich die Atomkoordinaten. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate⁺⁾ ergab über drei Zyklen Konvergenz bei $R = 14.1\%$. Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Unter Annahme eines C—H-Abstands von 1.09 Å sowie von Tetraederwinkeln an den C-Atomen führte eine erneute Verfeinerung zu einer Verbesserung des R-Wertes auf 12.7% (gewichteter R-Wert 10.2% gemäß $\omega = 1/\sigma^2$). Die erhaltenen atomaren Parameter finden sich in Tab.31, die Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tab.32. Abb.15 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die ab -Ebene, Abb.16 die Geometrie des Moleküls.

⁺⁾ Einen Teil der Rechenprogramme stellte Herr Dr.G.Huttner, TU München, zur Verfügung.

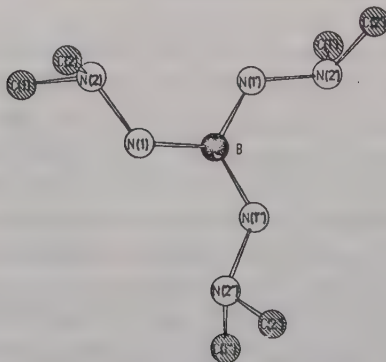
Da die Elementarzelle nur 2 Moleküle $\underline{\underline{31}}$ enthält, ergeben sich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ spezielle Lagen für die Boratome; für das ganze Molekül folgt aus kristallographischen Gründen eine C_{3h} -Symmetrie. Das Gerüst der B- und N-Atome ist daher streng planar, die C-Atome befinden sich jeweils in 1.883 Å Abstand oberhalb und unterhalb der BN_6 -Ebene. Die aus NMR-Spektren hergeleitete C_{3h} -Symmetrie wird also im kristallinen Zustand bestätigt. In Abb. 16 ist das Molekül $\underline{\underline{31}}$ um 20° aus a- und b-Achse gedreht.

Abb. 15 Projektion der Elementarzelle von $\underline{\underline{31}}$ auf die ab-Ebene



Projektion der Elementarzelle von $B[NHN(CH_3)_2]_3$ auf die ab-Ebene. Einfache Kreise kennzeichnen Atomlagen mit $z = 0.250$, doppelte Kreise Atomlagen mit $z = 0.750$

Abb. 16 Darstellung des Moleküls $\underline{\underline{31}}$



Darstellung des $B[NHN(CH_3)_2]_3$ -Moleküls. Dieses ist um je 20° um die a- und b-Achse aus der Papierebene herausgedreht

Tab. 31 Atomare Parameter von $B(NHNMe_2)_3$

	x	y	z	B
B	0.333(3)	0.666(6)	0.250	4.6(3)
N(1)	0.394(3)	0.530(3)	0.250	5.0(4)
N(2)	0.268(2)	0.328(2)	0.250	5.1(4)
C(2)	0.307(2)	0.246(2)	0.364(1)	5.5(4)

Daß im festen Zustand keine intermolekulare B-N-Koordination oder $N-H \cdots N$ -Brückenbindungen vorliegen, zeigen der kürzeste intermolekulare N-N-Abstand mit 5.59 Å und B-N-Abstand mit 6.18 Å, wohingegen der kürzeste intramolekulare N-N-Abstand 2.409 Å beträgt.

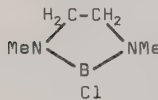
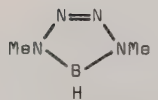
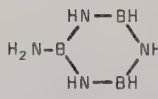
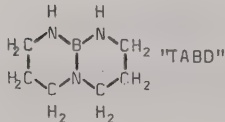
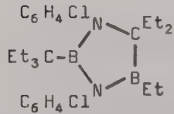
Tab. 32 Bindungsabstände und -winkel in $B(NHNMe_2)_3$

Abstände		Winkel	
B-N(1)	1.420(14) Å	N(1)BN(1'')	120°
N(1)-N(2)	1.438(16) Å	BN(1)N(2)	124 ₋₃ °
N(2)-C(1)	1.465(16) Å	N(1)N(2)C(2)	112 ₋₃ °
N(1)-N(1')	2.409(30) Å	C(1)N(2)C(2)	106 ₋₃ °

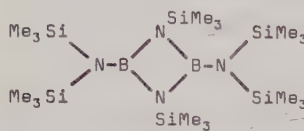
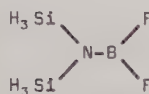
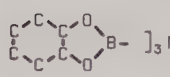
Das einzige bisher bekannte acyclische planare Triaminoboran ist also 31. Vermutlich begünstigen intramolekulare H-Brückenbindungen diese Geometrie.

Vergleicht man den B-N-Abstand von 1.420 Å mit dem in anderen Aminoboranen (s. Tab. 33), so findet man in "TABD" im Mittel einen fast identischen Abstand. In diesem Molekül ist das BN_3 -Gerüst ebenfalls planar. Kürzere B-N-Abstände weisen Monoaminoborane auf. Dies entspricht dem Ergebnis einer theoretischen VB-Betrachtung, nach der sich die B-N-Bindungsordnung in der Reihe Triaminoboran Diaminoboran Monoaminoboran Diborylamin Triborylamin verändern sollte. In $B(NMe_2)_3$ ist der B-N-Abstand erwartungsgemäß wegen der Verdrillung der CNC-Ebene gegen die

Tab. 33 Geometrie von B-N-Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor

Verbindung	$\overline{\text{B-N}}$ [Å]	$\overline{\text{NBN}}$	Lit.
Me_2NBCl_2	1.379(6)	C_2NBCl_2 planar	167
$\text{Me}_2\text{BNCPh}_2$	1.38(2)	BNC 173°	200
$(\text{MeBNH})_3$	1.39(4)		201
$\text{Me}_2\text{BNCPh}_2$	1.40(3)	BNC 170°	202
$(\text{Me}_2\text{NBCH}_2)_3$	1.400(8)	C_{3V} (Sesselform)	171
	1.413()	110.8	Gerüst fast planar 172
	1.413(10)		173
	1.418(4) Ring 1.498(8) Amin	planar	174
$(\text{MeNBH})_3$	1.42(2)		175
Me_2NBMe_2	1.42(3)	2 verschied. Moleküle	176
	1.421(4)	C_s	177
	1.421(10) 1.433(9) 1.489(9)	planar	178
$(\text{EtBNEt})_3$	1.423(15)		179
$(\text{ClBNCl})_3$	1.424(1)		180, 188
$(\text{FBNH})_3$	1.426(6)		181
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$	1.431(12)	D_3	159
$(\text{Me}_2\text{NBNH})_3$	1.432	116.8 BNB 123.1°	182

Forts. Tab. 33

Verbindung	$\overline{B-N}$ [Å]	$\overline{NBN}$	Lit.
	1.47 exo 1.43 endo 1.450(15)		183
	1.485(22)	C_{2v}	184
$(HBNH)_3$	1.4355(21)	117.(12)	C_2 od. D_{3h} BNB=121.1(12) 185
	1.438(7)	080=112.2(7)	fast D_{3h} 186
$(Me_3CNBNCS)_4$	1.402(10) 1.456(10) 1.431(10)		187

BNN-Ebene größer ; die Bindungsordnung ist demnach in $\underline{31}$ größer als in $B(NMe_2)_3$. Die Absenkung der ersten Ionisierungsenergie im PE-Spektrum von $\underline{31}$ gegenüber $B(NMe_2)_3$ (s.S.100) ist daher zu erwarten. Längere B-N-Abstände findet man, wenn Reste zum Bor π -Bindungen ausbilden können oder mit dem Bor um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs konkurrieren, wie z.B. in $(H_3Si)_2NBF_2$ ($B-N = 1.485$ Å).

Der N-N-Abstand in $\underline{31}$ ist geringfügig kürzer als in Me_2NNH_2 ²⁰³). Da der an Bor gebundene Stickstoff sp^2 -hybridisiert ist, der andere jedoch sp^3 ist die Bindungsverkürzung verständlich, denn sp^2 -Einfachbindungsradien sind bei C und N um 0.03 Å kürzer als sp^3 -Radien, d.h. ein Mehrfachbindungsanteil kann ausgeschlossen werden.

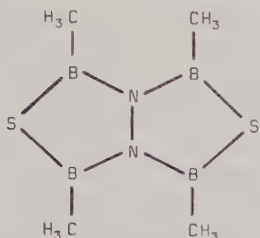
Eine vergleichbare N-N-Bindungsverkürzung beobachtet man auch im isoelektronischen und isosteren N,N',N'' -Triaminoguanidiniumion²⁰⁴). Wie in $\underline{31}$ läßt sich ein Mehrfachbindungsanteil, hier der C-N-Bindung, diskutieren.

Der Winkel CNC ist in 31 gegenüber Me_2NNH_2 um 4° verengt, der Winkel NNC um 2° aufgeweitet.

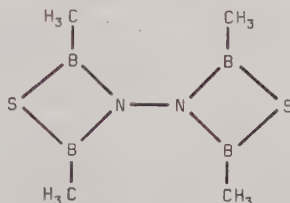
Die Abweichung des Winkels BNN von 120° bei sp^3 -Hybridisierung wird bei TABD, $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und auch bei Methyläthylenen gefunden, d.h. bei Verbindungen, in denen Methylgruppen an Atome gebunden sind, die $\text{pp}(\pi)$ -Doppelbindungscharakter zeigen. Nichtbindende elektronische Wechselwirkungen sind hierfür wohl verantwortlich.

Da H-Atome nicht lokalisiert wurden, lassen sich H-Brückenbindungen nicht belegen. Da der kürzeste intermolekulare N-N-Abstand 5.59 Å, der Abstand $\text{N}(1)\text{N}(2')$ hingegen 2.95 Å ist, sind H-Brückenbindungen plausibel, die die Planarität erzwingen und damit eine gute Packung im Gitter erlauben.

2. Struktur des 2,4,6,8-Tetramethyl-1,5-diaza-3,7-dithia-2,4,6,8-tetra-
bora-bicyclo[3.3.0]octan



32



32a

Die bicyclische Titelverbindung 32 sublimiert langsam bei 40°C im HV in prismatischen Kristallen. Zur Bestimmung der Elementarzelle wurde ein Kristall der Größe 0.3 • 0.4 • 0.5 mm unter Argon in eine Kapillare eingeschlossen. Oszillation-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen lieferten die ungefähren Gitterkonstanten. Danach kristallisiert 32 monoklin, wobei die größte Kantenlänge des Kristalls parallel zur monoklinen b-Achse verläuft. Systematische Abwesenheit wurde für Reflexe hkl gefunden, für die $h+k+l = 2n+1$ war. Dieses Auslöschungsgesetz wird für eine innenzentrierte Elementarzelle erwartet. Äquivalent dazu ist im monoklinen System eine flächenzentrierte Zelle. Wählt man konventionsgemäß die ab-Fläche als zentrierte Fläche, erhält man als systematisch abwesende Reflexe hkl, wenn $h+k = 2n+1$, und h0l, wenn $l = 2n+1$. Dadurch sind zwei Raumgruppen möglich, nämlich Cc und C2/c, von denen nur die letzte ein Symmetriezentrum besitzt.

Zur genauen Bestimmung der Gitterdimensionen wurden 24 indizierte Reflexe diffraktometrisch lokalisiert. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergab folgende Gitterparameter:

$$a = 16.189 \pm 0.006 \text{ \AA} \quad b = 9.188 \pm 0.003 \text{ \AA} \quad c = 7.919 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$\beta = 114.13 \pm 0.01^\circ$$

Mit einem Siemens-AED wurden mit MoK_α -Strahlung die Beugungsintensität-

ten in zwei Quadranten bis $2\theta = 42^\circ$ vermessen. Nach Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Daten gemittelt und auf die asymmetrische Einheit reduziert. Der relativ kleine lineare Absorptionskoeffizient von 3.3/cm erlaubte den Verzicht auf Absorptionskorrektur der 347 unabhängigen Reflexe, deren Verhältnis Untergrund/Peak kleiner als 0.6 war.

Die statistische Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren ($E's$)¹⁶⁶⁾ legt eindeutig eine zentrosymmetrische Raumgruppe, d.h. $C2/c$ nahe¹⁶⁴⁾.

Aus der experimentellen Dichte von 1.19 g/cm³ ergibt sich eine Besetzungszahl von 4 Molekülen pro Elementarzelle. Da in der Raumgruppe $C2/c$ 8 unabhängige Symmetrioperationen ausgeführt werden können¹⁶⁴⁾, folgt, daß in der asymmetrischen Einheit eine Hälfte von $\underline{32}$ zu finden ist. Die andere Hälfte wird durch eine C_2 -Achse oder ein Symmetriezentrum erzeugt.

Das Pattersondiagramm von $\underline{32}$ zeigte Vektoren hauptsächlich in der Höhe $y = 0$ und $y = 1/2$. Dieser Befund ist mit einem Modell vereinbar, in dem die S-Atome in der Höhe $y = 1/4$ liegen und im Zentrum des Moleküls eine zweizählige Achse vorhanden ist. Durch Fouriersynthesen, die durch bekannte Atomlagen phasiert waren, wurden die Lagen von Kohlenstoff, Bor und Stickstoff der Reihe nach sichtbar. Verfeinerung der Atomkoordinaten nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate führte zu den Werten, die in der Tab.³⁴ aufgeführt sind. Der R-Wert betrug dabei 8.3%. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte zwar deutlichen Untergrund, erlaubte aber nicht die Lokalisierung der H-Atome.

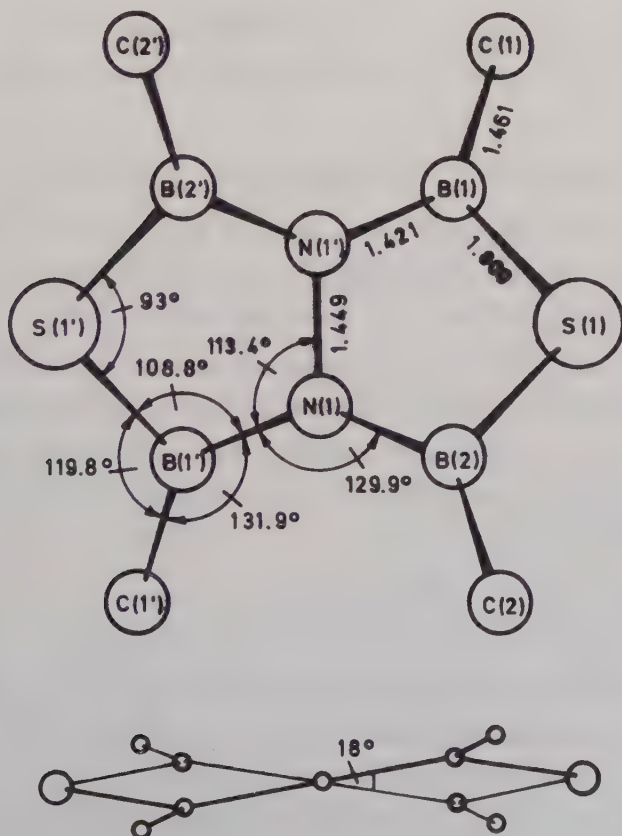
Tab. 34 Atomparameter von $\underline{31}$

	x	y	z	B
S1	0.1585(3)	0.2502(2)	0.2684(3)	3.6(4)
N1	0.0176(7)	0.2497(6)	0.3502(8)	4.8(5)
B1	0.0502(5)	0.2258(6)	0.0822(7)	5.3(5)
B2	0.1124(6)	0.2742(5)	0.4381(7)	5.8(6)
C1	0.0443(9)	0.2041(8)	-0.1041(9)	6.9(6)
C2	0.1720(9)	0.2959(9)	0.6332(11)	7.2(8)

Tab. 35 Bindungsabstände und Winkel im Molekül 32

S1-B(1)	1.795(9)	Å	B(1)S(1)B(2)	93.0 ⁰ (3)
S(1)-B(2)	1.806(9)	Å	S(1)B(1)C(1)	120.0 ⁰ (3)
B(1)-C(1)	1.455(11)	Å	S(1)B(1)N(1')	108.7 ⁰ (3)
B(2)-C(2)	1.467(11)	Å	S(1)B(2)C(2)	119.6 ⁰ (3)
B(1)-N(1')	1.420(8)	Å	S(1)B(2)N(1)	108.9 ⁰ (3)
B(2)-N(1)	1.421(8)	Å	N(1')B(1)C(1)	131.0 ⁰ (7)
N(1)-N(1')	1.450(10)	Å	N(1)B(2)C(2)	132.8 ⁰ (8)
C(1)-C(2')	3.549	Å	N(1)N(1')B(1)	113.4 ⁰ (3)

Abb.17 Projektion des Moleküls 32 auf die kristallographische ac-Ebene



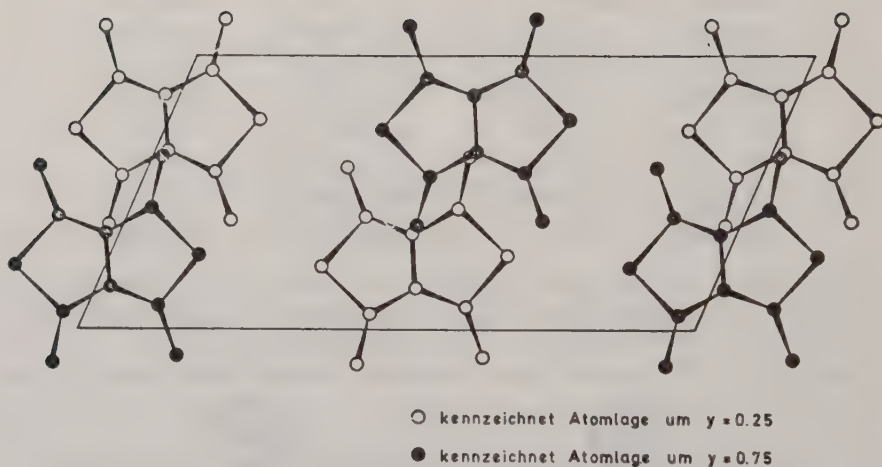


Abb.18 Projektion der Elementarzelle auf die ac -Ebene

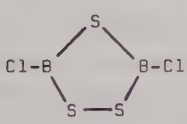
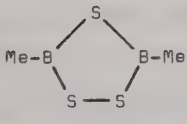
Innerhalb der exp. Standardabweichungen sind alle B-N-, B-S- und N-C-Abstände (Tab.35) untereinander gleich. Das bedeutet, daß sich zusätzlich zur kristallographischen C_2 -Achse zwei weitere C_2 -Achsen senkrecht dazu durch das Molekül 32 legen lassen. Es resultiert also eine Molekülsymmetrie D_2 , wie aus Abb.17 ersichtlich ist - darin enthaltene Bindungsabstände und -winkel sind Mittelwerte. Das Isomere 32a, das zwei verbrückte Vierringe enthält, kann nun auf Grund dieser Untersuchung ausgeschlossen werden.

Daß in dem 8π -System 32 nicht Planarität und damit die höhere Symmetrie D_{2h} erreicht wird, liegt sicherlich an der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den benachbarten N-Atomen; in einem vollplanaren 32 wäre deren abstoßende Wechselwirkung am stärksten. Eine allzu starke Verdrillung war aber trotzdem nicht zu erwarten, da dann Abstände und Winkel erzwungen würden, die zu einem sehr gespannten System führen

müßten. Der Dieder-Winkel von 18° zwischen den Ebenen $B(1)N(1')B(2')$ und $B(2)N(1)B(1')$ entspricht praktisch dem zwischen reinen p-Orbitalen am Stickstoff, denn die Summe der Bindungswinkel an den N-Atomen beträgt 356.8° . Damit scheint ein Kompromiß zwischen elektronischen Abstoßungskräften und Ringspannungskräften vorzuliegen.

Die Koordination um das Bor-Atom ist praktisch trigonal planar, der B-N-Abstand ist geringfügig länger als in THB, aber kürzer als in einem Tri-borylamin¹⁷⁷⁾. Unter der Annahme einer Abhängigkeit des Abstands von π -Bindungsanteilen ist diese Verlängerung verständlich.

Tab. 36 Strukturdaten von B-S-Verbindungen

	Abstände (Å)				Winkel ($^\circ$)			Lit.
	B-S	B-C	B-Hal	S-S	BBS	SBS	BSS	
	1.794	-	1.756	2.069	96.9	121.7	99.9	205
	1.803	1.569	-	2.076	101.6	117.7	101.5	206
(BrBS) ₃	1.807	-	1.895	-	109.2	130.7	-	207
Me ₂ BSMe	1.78	1.57	-		(107.2)			208
B(SMe) ₃	1.805					120.0		209
(Me ₂ BS) ₂	1.805	1.57		2.08			105.5	210
HSSH				2.055				211
(HSBS) ₃	1.803				109.0	130.0		207
(Me ₂ S) ₂ B ₄ O ₁₂	1.92 1.93							212
K ₃ (BS ₂) ₃	1.765 exo. 1.824 endo							213

Der $B(1)N(1')B(2')$ -Teil in 32 kann formal als Diborylamin angesehen werden, in dem die größtmögliche π -Bindungsordnung halb so groß ist wie in einem Aminoboran. Daher sollte auch der B-N-Abstand länger als in einem Aminoboran sein. Durch Zunahme der "lone-pair"-Abstoßung in 32 im Vergleich zu N_2H_4 als Folge des kleineren Diederwinkels sollte der N-N-Abstand eigentlich anwachsen, doch wirken dem zwei Effekte entgegen. Einmal wird die N-N- π -Bindung durch die Tetraborylierung verstärkt, zum anderen wird durch die π -wechselwirkung eines N-"lone pairs" mit zwei Borylresten π -Ladungsdichte vom Stickstoff abgezogen. Als Folge resultiert ein N-N-Abstand von 1.450 Å, der dem in N_2H_4 fast entspricht.

In einem Diazaborolidin (s.Tab.33) beträgt der NBN-Winkel etwa 109° , in TABD hingegen 120° . Durch die relativ großen Winkel $BNB = 129.9^\circ$ und $NBC = 131.9^\circ$ wird der Kontakt zweier benachbarter Methylgruppen in 32, z.B. C(1) und C(2'), durch den Raum vermieden, wobei aber die Planarität an Bor und Stickstoff erhalten bleibt ($C(1)-C(2') = 3.55 \text{ Å}$).

Der B-S-Abstand in 32 ist vergleichbar mit dem in Thioboränen und Borsulfolen (Tab.36). Substituentenwechsel am Bor wirkt sich also auf die B-S-Bindungslänge nicht so stark aus wie auf B-N-Bindungen. Das läßt möglicherweise auf geringere π -Anteile in der B-S-Bindung schließen. Der BSB-Winkel ist zwar mit 93° viel kleiner als etwa der Winkel BSC in $B(SMe)_3$ (104.4°), doch sind Bindungswinkel am Schwefel sehr flexibel. Im Bromborsulfol $(BrBS)_3$ ist er mit 109.2° groß, im Dichlortriithiaborolan ist er mit 96.9° hingegen recht klein.

Die Molekülgeometrie zeigt also, daß 32 als 8π -Elektronen-System nicht planar ist. Das Molekül folgt also der Hückel-Regel. Es scheint allerdings zweckmäßig, es als substituiertes Diborylamin zu diskutieren; die π -Konjugation verläuft offensichtlich über BNB, nicht hingegen über BSB. Mit Borsulfolen besteht keine Verwandtschaft.

3. Strukturuntersuchung an $B_2[NHNMe_2]_4$

Nachdem die Strukturaufklärung von $B(NHNMe_2)_3$ (S.104) wahrscheinlich gemacht hat, daß H-Brückenbindungen zur Einebnung des BN_6 -Gerüsts beitragen, sollte geklärt werden, ob dies auch in $B_2(NHNMe_2)_4$ B, einer Di-bor-Verbindung der Fall ist, zumal spektroskopische Untersuchungen ein planares B_2N_6 -Gerüst fordern¹⁶⁸⁾.

Von B konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nur durch Sublimation erhalten werden. Bei der Bestimmung der Elementarzelle mit Filmmethoden fiel auf, daß bei Indizierung aller Reflexe eine große monokline Elementarzelle resultierte, die nach der experimentell ermittelten Dichte 8 Moleküle B enthielt. Die diffraktometrische Lokalisierung von 28 Reflexen ergab die genauen Dimensionen der Elementarzelle zu

$$a = 15.793(6) \text{ \AA} \quad b = 14.099(6) \text{ \AA} \quad c = 15.789(6) \text{ \AA} \quad \beta = 90.53(1)^\circ$$

Die annähernd tetragonalen Dimensionen der Elementarzelle werden nicht durch eine tetragonale Symmetrie des reziproken Raumes bestätigt. Aus Siemens-AED-Messungen wurden 1023 unabhängige Reflexe gefunden, deren Verhältnis Untergrund / Peak kleiner als 0.8 war. Allen ist ein relativ hoher Untergrund und ein unsymmetrisches Reflexprofil gemeinsam. Nach höheren Werten von $\sin\theta$ fällt die Intensität langsamer ab als nach kleineren Werten.

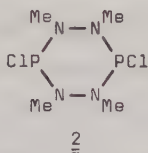
Eine große Anzahl von zu erwartenden Reflexen wird nicht beobachtet. $Ok0$ ist nur anwesend, wenn $k = 2n$. Fast alle Reflexe hkl , für die $h+1 = 2n+1$, sind abwesend. Das Auslöschungsgesetz für eine B-zentrierte Zelle ist aber nicht streng erfüllt; etwa 2% der "systematisch abwesenden" Reflexe heben sich signifikant vom Untergrund ab. Ignoriert man diese zunächst, dann läßt sich die zentrierte Zelle durch Umindizieren der Reflexe ($h' = h+1/2$, $l' = h-1/2$) in eine primitive Zelle transformieren.

Die Intensitätsverteilung der normierten Strukturaktoren (E 's) spricht für eine zentrosymmetrische Raumgruppe - $P2_1/m$. Die Vorzeichenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren¹⁷⁰⁾ lieferte für die primitive, wie für die zentrierte Zelle einen Satz von 200 E 's mit Vorzeichen. Die Fouriersynthese mit den phasierten E 's ergab in beiden Fällen wenige, sehr intensitätsstarke Peaks neben vielen schwachen Elektronendichtemaxima. Auf der Basis dieser scheinbaren Atome ließ sich jedoch kein chemisch und physikalisch sinnvolles Molekül - auch mit anderer Zusammensetzung - ableiten.

Das unvollständig erfüllte Auslöschungsgesetz ist möglicherweise ein Symptom für einen hohen Unordnungsgrad, eine Ueberstruktur oder ein nicht einfach erkennbares Zwillingsproblem. Vor einem aufwendigen Versuch, dieses Strukturproblem zu lösen, sollten jedoch erst die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse geprüft werden und vor allem ein Einkristall nach einem anderen Verfahren gezüchtet werden. U.U. ermöglichen andere Kristalle dieser Verbindung die Lösung ihrer Kristallstruktur.

4. Struktur des 1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-dichlor-1.2.4.5-tetraza-3.6-diphosphacyclohexans 2

Die Verbindung 2 besitzt nach IR- und Ramanspektren in Lösung wahrscheinlich eine zentrosymmetrische Struktur (S.11). Die ^1H -NMR-Spektren



von 2 und dem Bicyclus 1 unterscheiden sich wesentlich in ihrem Spektrentyp, obwohl beide das Strukturelement $\text{P}(\text{MeNNMe})_2\text{P}$ enthalten (s.S2). Die Röntgenstrukturanalyse sollte Auskunft über die Molekülsymmetrie geben und einen Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und spektroskopischen Eigenschaften aufzeigen.

2 kristallisiert aus Pentan/Toluol in langen Nadeln, von denen auch beim langsamen Abkühlen der größte Teil mit anderen verwachsen ist. Aus einem unter dem Mikroskop einheitlichen Kristall wurde ein Stück der Größe $0,3 \cdot 0,4 \cdot 0,5$ mm herausgeschnitten, parallel zur Nadelachse in eine Kapillare eingeschmolzen und auf einen Goniometerkopf montiert. Durch eine Oszillationsaufnahme auf einer Weissenbergkamera (Schwenkbereich 120°) wurde als Gitterachse parallel zur Nadelachse $a = 14,27 \text{ \AA}$ ermittelt. Die senkrecht dazu liegenden reziproken Gitterkonstanten b^+ und c^+ wurden Weissenbergaufnahmen entnommen. Durch Präzessionsaufnahmen wurden die reziproken Ebenen a^+c^+ und a^+b^+ abgebildet. Die genauen Gitterparameter des triklinen Kristalls wurden aus 25 indizierten Reflexen errechnet, die diffraktometrisch lokalisiert wurden. Nach Verfeinerung mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate wurden die folgenden Parameter einer triklinen Elementarzelle erhalten:

$$\begin{aligned} a &= 7,466 \pm 0,003 \text{ \AA} & b &= 6,482 \pm 0,002 \text{ \AA} & c &= 14,244 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ \alpha &= 117,08 \pm 0,03^\circ & \beta &= 114,01 \pm 0,02^\circ & \gamma &= 90,08 \pm 0,02^\circ \end{aligned}$$

Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer von Siemens wurden mit MoK_α -Strahlung zwei Quadranten bis $2\theta = 40^\circ$ nach der 5-Punktmethode vermessen. Auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Es ergaben sich 858 beobachtete Reflexe. Da die Gitterparameter nicht den kristallographischen Konventionen für triklin Systeme entsprachen¹⁶⁴⁾, wurde mit einem Vektortransformationsprogramm nach der reduzierten Elementarzelle gesucht¹⁶⁵⁾. In dieser waren überraschenderweise zwei Winkel gleich 90° , und es galt $I(hkl)=I(h\bar{k}l)=I(hkl)=I(hkl)$. Systematisch abwesend waren die Reflexe $0k0$ für $k = 2n+1$ und $h0l$ für $h+1 = 2n+1$. 2 kristallisiert also in einer zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe⁺⁾ mit zweizähliger Schraubenachse und einer dazu senkrechten diagonalen Gleitspiegelebene: $P2_1/n$. Allgemein wird aber die Aufstellung in der dazu äquivalenten Raumgruppe $P2_1/c$ bevorzugt, in der die Gleitspiegelebene einen Translationsbeitrag nur in Richtung der c-Achse aufweist¹⁶⁴⁾. Nach Umindizierung der nunmehr 437 unabhängigen Reflexe gelten für die Raumgruppe $P2_1/c$ folgende Gitterkonstanten:

$$a = 7.473 \pm 0.002 \text{ \AA} \quad b = 6.482 \pm 0.002 \text{ \AA} \quad c = 14.493 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ \beta = 128.98 \pm 0.02^\circ$$

Da für diese Raumgruppe 4 symmetrieabhängige Positionen existieren¹⁶⁴⁾, nach der experimentellen Dichte aber nur zwei Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind, folgt, daß die Moleküle von 2 in speziellen kristallographischen Positionen vorliegen müssen, d.h. eine Hälfte von 2 wird aus der anderen durch eine Symmetrieoperation erzeugt. In dieser Raumgruppe kommt dafür nur ein Symmetriezentrum in Frage. Die aus Schwingungsspektren angenommene zentrosymmetrische Struktur von 2 (s.S.11) wird also im festen Zustand kristallographisch voll bestätigt.

Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Vektoren zwischen den schweren Atomen P und Cl entnommen werden. Mit daraus abgeleiteten Atomlagen wurden die folgenden Fouriersynthesen phasiert. Nach mehreren Zyklen konnten alle Atome außer Wasserstoff lokalisiert werden.

Verfeinerung mit isotropen Temperaturkoeffizienten führte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate nach 3 Zyklen zu den in Tab.37 aufgeführten Atomparametern ($R = 9.15$):

Tab. 37 Atomparameter von 2

	x	y	z	B
P(1)	-0.0830(4)	0.0000(3)	0.0863(4)	3.2(4)
Cl(1)	-0.1347(5)	0.2708(4)	0.1423(4)	3.6(4)
N(1)	0.1794(8)	0.0424(8)	0.1267(7)	5.3(5)
N(2)	-0.2440(9)	0.0450(9)	-0.0587(10)	5.5(7)
C(1)	0.3757(11)	0.0584(9)	0.2565(11)	6.0(6)
C(2)	-0.4967(12)	0.0584(9)	-0.1259(9)	6.1(6)

Alle P-Cl- und N-N-Abstände sind aus Symmetriegründen gleich, alle P-N- und N-C-Abstände innerhalb der Standardabweichungen. Gleiches gilt für einander entsprechende Winkel (Tab.38). Das Molekül 2 besitzt folglich nicht nur ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum, sondern praktisch auch eine Spiegelebene, die durch Cl(1), P(1), P(1') und Cl(1') geht, und senkrecht dazu, das Inversionszentrum durchsetzend, eine zweizählige Achse. Diese ist senkrecht zur kristallographischen C_2 -Achse, der b-Achse der monoklinen Elementarzelle. Die Molekülsymmetrie ist daher C_{2h} .

Tab. 38 Abstände und Winkel im Molekül 2

P(1)-Cl(1)	2.070(6) Å	Cl(1)P(1)N(1)	102.9(8)°
P(1)-N(1)	1.678(6) Å	Cl(1)P(1)N(2')	102.3(8)°
P(1)-N(2)	1.687(6) Å	N(1)P(1)N(2')	99.4(7)°
N(1)-N(2)	1.462(8) Å	P(1)N(1)N(2)	118.9(10)°
C(1)-N(1)	1.493(10) Å	P(1)N(2')N(1')	118.0(10)°
C(2)-N(2)	1.487(10) Å	P(1)N(1)C(1)	117.1(10)°
P(1)-P(1')	3.500(12) Å	P(1)N(2')C(2')	117.7(10)°
		N(1)N(2)C(2)	114.1(12)°
		N(2)N(1)C(1)	114.5(12)°

In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Stellen angegeben.

Molekülstrukturen sind von einer großen Zahl von Phosphazenen und anderen P(V)-Verbindungen bekannt⁸²⁾. Aminophosphine mit P(III) sind noch wenig untersucht, wohl deshalb, weil viele der Derivate bei RT in flüssiger Form vorliegen. In Tab.39, die P-N-Abstände und Winkel von vergleichbaren Molekülen wiedergibt, finden sich deshalb auch Angaben aus Elektronenbeugungsuntersuchungen.

Als "normale" P-N-Einfachbindungs-länge wird häufig der P-N-Abstand in $H_3NPO_3^{2-}$ von 1.77 Å¹⁹⁰⁾ angesehen - die Summe der kovalenten Atomradien nach Pauling¹⁹¹⁾ beträgt 1.80 Å. In den meisten P-N-Verbindungen ist der Abstand demgegenüber verringert (Tab.39). In Phosphazenen, in denen ein hoher Doppelbindungscharakter in der PN-Bindung vermutet werden kann, variieren die P-N-Abstände zwischen 1.51 und 1.66 Å⁸²⁾. Die PN-Doppelbindungs-länge in $Ph_2FP=NMe$ beträgt 1.641 Å¹⁹²⁾, d.h. die P-N-Bindungs-längen in Aminophosphinen entsprechen eher einer Doppelbindung als einer reinen Einfachbindung. Der Wert von 1.683 Å für die PN-Bindungen in 2 ist daher nicht unerwartet.

Tab. 39 Abstände und Bindungswinkel in verschiedenen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Verbindung	P-N Å	P-Cl Å	N-N Å	NPN °	ClPN °	Winkel summe(N)	Lit.
$P(NMe_2)_3$	<u>9</u> 1.700	-		96.5		352.5	13
$ClP(NMe_2)_2$	<u>9a</u> 1.730	2.180		96.2	100.5	360.0	199
Cl_2PNMe_2	<u>30</u> 1.69	2.083		-	100.0		221
PCl_3	-	2.039			(100.2)		193
$P(MeNNMe)_3P$	<u>1</u> 1.68		1.44	100		345.6	14
$OP(MeNNMe)_3PO$	<u>1a</u> 1.66		1.444	103		343	15
$(Me_2N)_2PN]_3$	<u>1.67</u> 1.57			103			194
$(H_2CNPh)_2PTol$	1.700			90.2		358.9	195
$(H_2N)_3PBH_3$	1.653			99.6			196
$(H_2CS)_2PCl$	-	2.153		-	(95.3)		102
N_2H_4			1.449	-			189
$P(N(CH_2)_2)_3$	1.750			97		303	13

Für 9a wird überreschenderweise ein längerer PN-Abstand als für 2 gefunden, obwohl der +I-Effekt der Methylgruppe bei 9a eine u.U. vorhandene π -Rückbindung verstärken könnte. Doch selbst unter der Annahme von dp- π -Bindungsanteilen wird der verminderte induktive Zug am Phosphor in 9a dessen effektive Kernladung vermindern und damit zur größeren Ausdehnung der d-Orbitale unter Verringerung der Ueberlappungsmöglichkeit mit N-Orbitalen führen. Man muß aber nicht unbedingt π -Anteile heranziehen, denn die Methylgruppe bewirkt die Ausdehnung des N-"lone pairs", so daß größere Abstoßungskräfte zwischen einsamen Elektronenpaaren entstehen.

Die Aufweitung des Winkels NPN in 2 um 3.1° im Vergleich zu 9a geht einher mit einer Verkürzung des P-N-Abstands um 0.047 Å. Das ist einleuchtend, denn bei einem sterisch günstigeren, größeren Winkel NPN im Ring 2 sind die an den gleichen Phosphor gebundenen Atome N(1) und N(2') weiter als in 9a entfernt. Sie können sich unter Verkürzung der P-N-Bindung wieder annähern, so daß sich der Abstand zweier geminaler N-Atome nicht sehr verändert. Die wechselseitige Abhängigkeit von Abstand und Winkel findet sich wieder beim Vergleich von 2 mit 9. Dies gilt allerdings nicht mehr, wenn man zum Vergleich gespannte Systeme wie $(H_2CNPh)_2PTol$, 1 oder 1a heranzieht, deren NPN-Winkel erheblich kleiner bzw. größer sind.

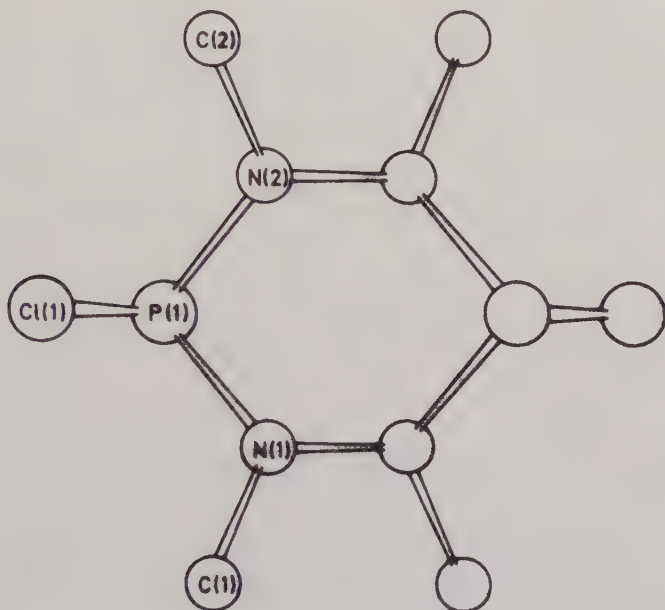
Die Diskussion über die Beteiligung von dp- π -Bindungsanteilen nur mit Abstandsargumenten zu führen, scheint recht einseitig, doch könnte z.B. der relativ große P-N-Abstand in $P[N(CH_2)_2]_3$ auf eine schwächere π -Wechselwirkung zurückgeführt werden. Die Winkelsumme am Stickstoff beträgt hier nämlich 303° , das N-"lone pair" hat also wenig p-Charakter und ist damit weniger zur π -Rückbindung geeignet. Das Gegenteil ist in 2 der Fall. Die Winkelsumme am N ist mit $350,2^\circ$ zwar kleiner als die trigonale Winkelsumme von 360° , die in 9a erreicht wird, aber etwas größer als in 1 und 1a und mit der in 9 vergleichbar. Das N-"lone pair" mit

hohem p-Charakter könnte also gut in Wechselwirkung mit d-Orbitalen am P treten und somit die Verkürzung der P-N-Bindung erklären. Energetische Hilfestellung könnte vom benachbarten N-Atom ausgehen. Der Winkel zwischen den benachbarten N-"lone pairs" liegt wenig unter 180° , so daß die beträchtliche Abstoßungsenergie durch N-P- π -Wechselwirkung abgesenkt werden könnte. Für diese Annahme spricht der N-N-Abstand in 2, der zwar größer als in N_2H_4 mit 1.449 Å ist ¹⁸⁹⁾, doch hält sich die beobachtete Aufweitung mit 0.013 Å (doppelte Standardabweichung!) in Grenzen. In 1 und 1a stören sich die freien Elektronenpaare an den N-Atomen auf Grund der geänderten Molekülgeometrie offenbar weniger, so daß der N-N-Abstand nicht verlängert ist. Der C-N-Abstand ist in 2 mit 1.472 Å etwas länger als in aliphatischen Aminen ¹⁹⁷⁾, aber ebenso groß wie in 1. Die N-C-Abstände in Aminophosphinen variieren überraschend stark, sind aber häufig mit den größten Fehlern behaftet, u.U. durch den Einfluß der benachbarten H-Atome. Der Wert für 2 liegt etwa in der Mitte.

Der Winkel NNC ist kleiner als $\star$ PNC; dasselbe gilt auch in 1 und 1a. In Aminophosphinen ist der dem NNC-Winkel entsprechende Winkel CNC kleiner als der PNC-Winkel. Vermutlich läßt sich dies auf den im Vergleich zu N größeren Van der Waals-Radius von P zurückführen. Da dieser Effekt für Chlor ebenfalls gültig sein muß, ist es plausibel, daß der Winkel ClPN größer als der Winkel NPN ist. Gleiches wird auch in 9a beobachtet.

Der P-Cl-Abstand ist mit 2.070 Å um 0.03 Å länger als in PCl_3 und mit dem Wert von 2.083 Å in Cl_2PNMe_2 vergleichbar. In der 2 am nächsten verwandten Verbindung 9a ist er aber mit 2.180 Å ebenfalls erheblich länger und gelangt hier sogar in die Nähe des P-Br-Abstands von 2.220 Å in PBr_3 ¹⁹⁹⁾. Das ist keine Ausnahme, denn in $(H_2CS)_2PCl$ beträgt der P-Cl-Abstand 2.153 Å. In den beiden zuletzt genannten Molekülen ist der Winkel ClPN bzw. ClPS kleiner als in 2, so daß sich die oben angeführte reziproke Beziehung zwischen Abstand und Winkel wiederfindet. Die Annahme unterschiedlicher π -Bindungsanteile ist als Erklärungshilfe unnötig.

Abb. 19 Darstellung des Moleküls 2 (Sicht auf die ac-Ebene)



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Allgemeines

Die meist beträchtliche Luftempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen erforderte das Arbeiten in Schutzgasatmosphäre mit nachgereinigtem und über $\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5$ getrocknetem Stickstoff.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Kalium, LiAlH_4 oder P_2O_5 getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und teilweise Umlaufapparaturen entnommen. Das Abziehen der Lösungsmittel geschah mit einer Ölpumpe, bei flüchtigeren Produkten mit einer Wasserstrahlpumpe.

Die C/H/N-Werte wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt.

Die manchmal zu niedrigen N-Werte sind wahrscheinlich auf ungenügende Verbrennung der Proben oder auch auf Hydrolyse bei der Einwaage zurückzuführen. Zur Bestimmung des Halogengehalts wurden die Substanzen mit Na_2O_2 in einer Wurzschmidt-Bombe aufgeschlossen, die neutralisierten Lösungen mit H_2SO_4 angesäuert und nach Verkochen des H_2O_2 mit einer 1/100 n AgNO_3 -Lösung potentiometrisch titriert. Eisen und Nickel wurden nach dem Aufschluß komplexometrisch, Chrom jodometrisch bestimmt.

II. Physikalische Methoden

^1H -NMR-Spektren wurden auf Varian A-60, EM-360-, bzw. HA-100-Geräten gemessen, die Spektren schwererer Kerne ebenfalls auf dem HA-100-Gerät. Als Standard dienten für ^1H TMS, für ^{31}P 85%ige H_3PO_4 , für ^{14}N eine gesättigte NaNO_3 -Lsg. in Wasser, für ^{27}Al eine gesättigte AlCl_3 -Lsg. in Wasser und für ^{11}B $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, die letzteren vier jeweils extern. Für einige spezielle Probleme stand ein Bruker-Gerät der TU München zur Verfügung, das mit der Puls-Fourier-Transform-Technik arbeitete.

Massenspektren registrierte ein Varian CH7-Gerät. Flüssigkeiten wurden direkt injiziert, flüchtige Feststoffe durch einen Ganzglaseinlaß in die Ionenquelle verdampft und weniger flüchtige Proben mit einer Schubstange direkt eingeführt.

Infrarotspektren wurden auf einem 325 Gerät von Perkin Elmer, Raman-spektren auf einem Coderg PH1 mit einem Kryptonlaser bei der Erregereinie 6470,89 Å und der Leistung 200 mW erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse standen Kameras der Firma Nonius zur Verfügung. Intensitätsmessungen wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) von Siemens gekoppelt mit einem 303 - Prozeßrechner mit 8 K Kernspeicher durchgeführt.

Für Rechnungen stand der Computer TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums zur Verfügung.

III. Ausgangsverbindungen

Aus handelsüblichem Dimethylhydrazindihydrochlorid wurde mit KOH die Base in Freiheit gesetzt. $P(NMe_2)_3$ ⁹⁾, $MeLi$ ⁶⁹⁾, Me_3SiCN ²¹⁴⁾, $Me_3SiOSiMe_3$ ⁹⁵⁾, $Me_3Si(NMe)SiMe_3$ ²¹⁵⁾, $Me_3SiSSiMe_3$ ²¹⁶⁾, $Me_3SnOSnMe_3$ ²¹⁷⁾, $MePCl_2$ ²¹⁸⁾, Me_2PCl ²¹⁸⁾, SCl_2 und S_2Cl_2 ²¹⁹⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. $N_2H_4 \cdot H_2O$ wurde mit KOH entwässert²²⁰⁾. Die verbesserte Darstellung von $P(MeNNMe)_3P$ wurde bereits beschrieben¹⁹⁾.

IV. Reaktionen des $P(\text{MeNNMe})_3$ mit Säurehalogeniden

1. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3$ mit PCl_3 (1:1)

9,45 g 1 (40,0 mmol) und 5,50 g PCl_3 (40,0 mmol) wurden in 60 ml Benzol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum sublimierten bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 14,70 g (98%)

$\text{ClP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCl}$ 2 vom Fp. 95°C .

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (249,0) Ber. C 19,29 H 4,86 Cl 28,47 N 22,50

Gef. C 19,36 H 4,73 Cl 27,62 N 22,40

Mol.-Gew.: 248 (massenspektrometrisch; m/e 248 bez. auf ^{35}Cl)

2. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3$ mit PCl_3 (1:2)

708 mg 1 (3,0 mmol) und 822 mg PCl_3 (5,98 mmol) wurden in 20 ml Benzol 10 Std. unter Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum vertrieben und der Rückstand der Sublimation unterworfen. In der vorgelegten Falle sammelte sich nicht ganz reines $\text{Cl}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PCl}_2$ 3 ($\delta^{31}\text{P}$ -157,3 ppm). Das Sublimat 2 vom Fp. $94-95^\circ\text{C}$ ($\delta^{31}\text{P}$ -120,1 ppm) wog 510 mg (68,3%).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (249,0) Ber. C 19,29 H 4,86 N 22,50

Gef. C 19,48 H 4,99 N 20,83

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2$ (261,8) Ber. C 9,17 H 2,31 N 10,70

Gef. C 10,20 H 2,61 N 10,99

3. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3$ mit PCl_3 (1:4)

Wie vorstehend wurden 944,8 mg 1 (4,0 mmol) mit 2,19 g PCl_3 (16,0 mmol) in 50 ml Benzol zur Reaktion gebracht. Nach 10 Std. wurde das Benzol verjagt. Aus der zurückbleibenden gelblichen Flüssigkeit destillierte bei $45^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr farbloses, luft- und sehr feuchtigkeitsempfindliches $\text{Cl}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PCl}_2$ 3.

Ausbeute: 2,40 g 3 (80%)

$C_2H_6Cl_4N_2P_2$ (261,8) Ber. C 9,17 H 2,31 Cl 54,16 N 10,70

Gef. C 10,01 H 2,59 Cl 56,9 N 11,23

Mol.-Gew.: 260 (massenspektrometrisch; m/e 260 bez. auf ^{35}Cl)

4. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit $Cl_2P(MeNNMe)PCl_2$ (1:1)

472 mg 1 (2,0 mmol) und 524 mg 3 (2,0 mmol) wurden in Benzol zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels ergab die Sublimation praktisch quantitativ reines 2 vom Fp. $95^{\circ}C$. IR- und NMR-Spektren waren mit authentischem 2 identisch.

5. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit PBr_3 (1:1)

354,0 mg 1 (1,5 mmol) und 407,0 mg PBr_3 (1,5 mmol) wurden in 20 ml Benzol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Verjagen des Benzols zurückbleibende feste Produkt konnte durch Sublimation nicht gereinigt werden. Nach Umlösen aus Toluol/Pentan wurden 457 mg $BrP(MeNNMe)_2PBr$ 4 (90%) vom Fp. $96^{\circ}C$ (Zers.) erhalten.

$C_4H_{12}Br_2N_4P_2$ (337,9) Ber. C 14,21 H 3,58 Br 47,29 N 16,58

Gef. C 14,02 H 3,96 Br 45,8 N 16,17

Mol.-Gew.: 336 (massenspektrometrisch; m/e 336 bez. auf ^{79}Br)

6. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit PBr_3 (1:2)

236 mg 1 (1,0 mmol) und 541 mg PBr_3 (2,0 mmol) wurden wie vorstehend zur Reaktion gebracht. Nach dem Einengen der Lösung auf 5 ml wurde mit 5 ml Pentan versetzt. Das ausgefallene Festprodukt erwies sich als 4, Zers. bei $96^{\circ}C$. In Lösung blieb eine gelbe Flüssigkeit, die im Hochvakuum bei einer Ölbadtemperatur von $100^{\circ}C$ destillierte: $Br_2P(MeNNMe)PBr_2$ 5 ($\delta^{31}P$ -165 ppm, δ^1H -2,56 ppm).

Die Reinigung der sich allmählich zersetzenden Verbindungen 4 und 5

erwies sich als recht schwierig.

$C_4H_{12}Br_2N_4P_2$ (337,9) Ber. C 14,21 H 3,58 Br 47,29 N 16,58
Gef. C 15,13 H 4,22 Br 45,5 N 13,95

7. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit PBr_3 (1:4)

Ein Gemisch von 944,8 mg 1 (4,0 mmol), 4,33 g PBr_3 (16,0 mmol) und 30 ml Benzol wurde 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die bei $110^{\circ}C$ i.HV destillierte. Dabei begann sich das Produkt bereits unter Abscheiden einer orangefarbenen Substanz zu zersetzen.

Ausbeute: 4,75 g 5 (89%)

$C_2H_6Br_4N_2P_2$ (439,7) Ber. C 5,46 H 1,38 Br 72,70 N 6,38
Gef. C 5,06 H 1,24 Br 73,8 N 5,58

Mol.-Gew.: 436 (massenspektrometrisch; m/e 436 bez. auf ^{79}Br)

8. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit PJ_3 (1:1)

647,2 mg 1 (2,74 mmol) und 1,126 g PJ_3 (2,74 mmol) wurden in 30 ml Benzol 14 Std. bei RT gerührt. Die hellgelb gefärbte Masse, die nach dem Abziehen des Lsm. zurückblieb, wurde aus Toluol/Pentan (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 908 mg $JP(MeNNMe)_2PJ$ 6 (52%), zitronengelbe Nadeln vom Fp. $60^{\circ}C$ (Zers.)

$C_4H_{12}J_2N_4P_2$ (431,8) Ber. C 11,12 H 2,79 J 58,75 N 12,96
Gef. C 11,12 H 3,40 J 54,9 N 12,50

9. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit PJ_3 (1:4)

Nachdem 236,2 mg 1 (1,0 mmol) und 1,645 g PJ_3 (4,0 mmol) 5 Min. in 20 ml Benzol bei RT gerührt worden waren, schied sich ein rotbrauner, unlöslicher Niederschlag ab, der etwas freies Jod enthielt, aber nicht näher charakterisiert werden konnte.

10. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ mit SCL_2 (1:2)

Zu einer Lösung von 473 mg $\underline{1}$ (2,0 mmol) in 40 ml Benzol wurden unter Eiskühlung 412 mg SCL_2 (4,0 mmol), in Benzol gelöst, zugetropft. Der sich sofort abscheidende farblose Niederschlag konnte in vielen Lsm. nicht mehr in Lösung gebracht werden. Das gelbe Filtrat enthielt noch gelöste Schwefelhalogenide.

Ausbeute: 582 mg $P(\text{MeNNMe})_3\text{PCl}_2$ (95%), Fp. 350°C (Zers.)

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}_2$ (307,1) Ber. C 23,46 H 5,86 Cl 23,08 N 27,36

Gef. C 23,95 H 5,83 Cl 22,55 N 27,12

11. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ mit S_2Cl_2 (1:1)

Wie vorstehend wurden 709 mg $\underline{1}$ (3,0 mmol) mit 405 mg S_2Cl_2 (3,0 mmol) in Benzol zur Reaktion gebracht. Der sofort ausfallende Niederschlag zeigte die Eigenschaften des Produkts aus dem vorhergehenden Versuch. Die gelbe Lösung enthielt Schwefel, der mit Silber schwarzes Ag_2S ergab.

Ausbeute: 830 mg $P(\text{MeNNMe})_3\text{PCl}_2$ (90%), Fp. 300°C (Zers.)

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}_2$ (307,1) Ber. C 23,46 H 5,86 Cl 23,08 N 27,36

Gef. C 23,20 H 5,90 Cl 22,50 N 26,53

12. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ mit AlCl_3 (1:2)

Zu 533 mg AlCl_3 (4,0 mmol) in 10 ml Hexan wurden bei -78°C 472 mg $\underline{1}$ (2,0 mmol) gegeben. Nach langsamem Auftauen auf RT und Abziehen des Lsm. blieb ein hellgrün gefärbtes Pulver zurück, das sich in Benzol kaum, in THF gut löste und kein Ausgangsprodukt mehr enthielt. ^{27}Al - und ^1H -NMR (vgl. S.22) deuten auf Al-P-Koordination hin.

Ausbeute: 980 mg (97%) $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot P(\text{MeNNMe})_3\text{P}\cdot\text{AlCl}_3$, Fp. 210°C (Zers.)

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{N}_6\text{P}_2$ (502,9) Ber. C 14,32 H 3,58 Cl 42,30 N 16,69

Gef. C 14,66 H 4,32 Cl 43,8 N 16,90

13. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ mit SiCl_4 (1:2)

572 mg 1 (2,00 mmol) und 680 mg SiCl_4 (4,00 mmol) wurden in ein evakuiertes Bombenrohr eingeschmolzen und 20 Std. auf 80°C erhitzt. Danach wurde alles Flüchtige bei 30°C in eine Falle (-190°C) kondensiert. Im Bombenrohr blieb ein gelbes Festprodukt, aus dem bei 70°C im HV farblose Kristalle absublimiert werden konnten. Es wurden 326 mg 2 (66%) vom Fp. 95°C erhalten, das NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Der nichtflüchtige, gelbe Rückstand wurde nicht näher untersucht.

Durch Abpumpen bei 20 Torr wurde aus dem Kondensat SiCl_4 entfernt. Der schwerer flüchtige Anteil wurde im HV mehrmals umkondensiert und war laut ^1H -NMR-Spektrum reines $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{MeN-NMe})_2\text{SiCl}_2$.

Im Massenspektrum trat jedoch zusätzlich zum flüssigen, farblosen Hauptprodukt $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{MeNNMe})_2\text{SiCl}_2$ ein Nebenprodukt mit weniger als 5% Intensität (einschließlich seiner Fragmente) auf, das gemäß $m/e = 324$ und dem Isotopenmuster als $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{MeNNMe})\text{SiCl}_3$ erkannt wurde.

Ausbeute: 250 mg $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{MeNNMe})_2\text{SiCl}_2$ (80%)

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ (314,15) Ber. C 15,29 H 3,84 N 17,84

Gef. C 14,85 H 3,71 N 16,93

Mol.-Gew.: 312 (massenspektrometrisch; m/e 312 bez. auf ^{35}Cl)

V. Reaktionen des $P(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ mit Metallcarbonylen

1. Umsetzung von $P(\text{MeNNMe})_3\text{P}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Eine Mischung aus 496 mg 1 (2,10 mmol) und 1,53 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (4,20 mmol) wurden in 20 ml Toluol 1 Std. auf 70°C erwärmt. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Abkühlen hellgrüne Kriställchen ab, die aus Toluol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 1,09 g $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{MeNNMe})_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ (90%), Fp. 290°C (Zers.)

$C_{14}H_{18}Fe_2N_6O_8P_2$ (571,9) Ber. C 29,38 H 3,15 Fe 19,52 N 14,68

Gef. C 29,39 H 3,37 Fe 19,0 N 13,80

Mol.-Gew.: 572 (massenspektrometrisch)

2. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit $Ni(CO)_4$

512 mg $Ni(CO)_4$ (3,0 mmol) wurden in 5 ml Toluol gelöst. Schon beim Zutropfen einer Lösung von 236,2 mg 1 (1,0 mmol) in 10 ml Toluol bei 20°C trat heftige Gasentwicklung ein, die nach Erwärmen auf 70°C rasch abklang. Aus dem gekühlten Filtrat fielen farblose Kristalle aus, die sich in vielen organ. Lsm. gut lösten.

Ausbeute: 505 mg $(CO)_3NiP(MeNNMe)_3P$ (97%), Fp. 140°C (Zers.)

$C_{12}H_{18}N_6Ni_2O_6P_2$ (521,7) Ber. C 27,62 H 3,45 N 16,12 Ni 22,91

Gef. C 28,05 H 3,62 N 15,67 Ni 21,10

3. Umsetzung von $P(MeNNMe)_3P$ mit $Cr(CO)_6$

440 mg $Cr(CO)_6$ (2,0 mmol) und 236 mg 1 (1,0 mmol) wurden vermischt und 16 Std. im evakuierten Bombenrohr auf 120°C erhitzt. Die Reaktionsschmelze wurde im HV der Sublimation unterworfen, um Ausgangssubstanzen zu entfernen. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 420 mg $(CO)_5CrP(MeNNMe)_3PCr(CO)_5$ (68%), Fp. 130°C (Zers.)

$C_{16}H_{18}Cr_2N_6O_{10}P_2$ (620,3) Ber. C 31,00 H 2,90 Cr 16,78 N 13,56

Gef. C 33,84 H 3,81 Cr 15,4 N 12,24

VI. Derivate des 1.2.4.5-Tetramethyl-1.2.4.5-tetraz-3,6-diphosphacyclohexans

1. Methylierung von $ClP(MeNNMe)_2PCl$

5,85 g 2 (23,5 mmol) wurden in 150 ml Diäthyläther gelöst und bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 1,03 g LiMe in 100 ml Äther (47 mmol) versetzt. Danach ließ man langsam auftauen und noch 1 Std. bei RT rühren. An-

schließlich wurde vom LiCl abfiltriert und der Aether bei 10 Torr entfernt. Nachfolgende Sublimation im HV bei 70°C in einer auf -40°C gekühlten Sublimationsröhre erbrachte 7.

Ausbeute: 3,35 g MeP(MeNNMe)₂PMe 7 (68,5%), Fp. 108°C

C₆H₁₈N₄P₂ (208,2) Ber. C 34,61 H 8,65 N 26,91

Gef. C 34,10 H 8,20 N 25,10

Mol.-Gew.: 208 (massenspektrometrisch)

2. Umsetzung von MePCl₂ mit N,N'-Dimethylhydrazin (1:1)

Zu 585 mg MePCl₂ (5,00 mmol) und 1,01 g Et₃N (10,0 mmol) in 40 ml Benzol wurde 300 mg sym. N₂H₂Me₂ (5,0 mmol), gelöst in 30 ml Benzol, getropft. Nach Filtration und Verjagen des Lsm. konnte im HV eine farblose Substanz sublimiert werden, die spektroskopisch und auf Grund des Mischschmelzpunktes mit 7 aus vorstehendem Versuch identisch war.

Ausbeute: 950 mg 7 (91%), Fp. 107-108°C

3. Umsetzung von ClP(MeNNMe)₂PCl mit NaOMe

249 mg 2 (1,00 mmol) wurden mit 108 mg Na-methylat (2,00 mmol) in 15 ml Benzol 2 Std. bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lsm. vom Filtrat ließ sich das Methoxyderivat 12 als farblose Verbindung bei 30°C im HV absublimieren.

Ausbeute: 196 mg MeOP(MeNNMe)₂POMe 12 (82%), Fp. 54,5°C

C₆H₁₈N₄O₂P₂ (240,2) Ber. C 30,00 H 7,55 N 23,33

Gef. C 28,91 H 7,40 N 23,42

Wurde eine benzol.Lösung von 12 mit einem Tropfen MeJ 1 Std. erhitzt, zeigte das ¹H-NMR-Spektrum nur 2 neue Dublette (δ₁=2.63, ³J_{PNCH}=6.7 Hz, δ₂=1.18, ²J_{PCH}=15.2 Hz), die dem Arbusov-Umlagerungsprodukt Me(O)P(MeNNMe)₂P(O)Me 13 zugeordnet wurden.

4. Umsetzung von ClP(MeNNMe)₂PCl mit Me₃SiCN

249 mg 2 (1,00 mmol) wurden in 2 ml Me₃SiCN (30 mmol) 2 Tage bei RT gerührt. Nach Abziehen der überschüssigen Flüssigkeit i.Vak. ließen sich aus dem hellgelben Rückstand bei 30°C/10⁻³ Torr farblose Kristalle des Dicyanoderivats 14 absublimieren.

Ausbeute: 179 mg NCP(MeNNMe)₂PCN 14 (78%), Fp. 175°C

C₆H₁₂N₆P₂ (230,15) Ber. C 31,31 H 5,25 N 36,51

Gef. C 31,22 H 5,23 N 36,71

5. Umsetzung von ClP(MeNNMe)₂PCl mit Me₂NH

Zu einer Lösung von 498 mg 2 (2,0 mmol) in 20 ml Äther tropfte man unter heftigem Rühren 16,0 ml einer 0,5 m Lösung von Dimethylamin in Äther. Vom entstandenen Kristallbrei wurde das Lsm. abgezogen und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Die in der Tiefkühltruhe kristallisierende Dimethylamino-Verbindung 11 ist bei RT flüssig und mit Benzol gut, mit Pentan mäßig mischbar.

Ausbeute: 457 mg 11 (67,6%), Sdp. 90°C/10⁻³ Torr.

C₈H₂₄N₆P₂ (266,3) Ber. C 36,09 H 9,09 N 31,65

Gef. C 36,34 H 9,03 N 30,90

6. Reaktion von MeP(MeNNMe)₂PMe 7 mit Schwefel

208 mg 7 (1,00 mmol) und 64 mg Schwefel (2,00 mmol) wurden in wenig Benzol gelöst und 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen weiße Kristalle aus, die sich aus Benzol gut umkristallisieren ließen.

Ausbeute: 163 mg Addukt (59%), Fp. 165°C

C₆H₁₈N₄P₂S₂ (272,2) Ber. C 26,53 H 6,62 N 20,58

Gef. C 26,12 H 6,60 N 20,73

7. Reaktion von $\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$ mit Selen

208 mg 7 (1,00 mmol) wurden mit 158 mg Selen (2,00 mmol) in wenig Benzol 12 Std. am Sieden gehalten. Nach Abziehen des Lsm. erhielt man durch Umkristallisieren des Rückstands aus wenig Benzol 150 mg Selenaddukt vom Schmelzpunkt 195°C .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_2\text{Se}_2$	(366,1)	Ber.	C 19,68	H 4,93	N 15,31
		Gef.	C 19,81	H 4,77	N 15,50

8. Reaktion von $\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$ mit Tellur

208 mg 7 (1,00 mmol) wurden mit 255 mg Tellur (2,00 mmol) 48 Std. unter Rückfluß erhitzt. Da sich nur ein Teil des Te umgesetzt hatte, wurde der Feststoff abgetrennt. Beim Einengen des Filtrats fielen bereits wieder schwarze Flocken von Tellur aus. Wegen dieser Instabilität konnte $\text{Me}(\text{Te})\text{P}(\text{NMeNNMe})_2\text{P}(\text{Te})\text{Me}$ nicht in Substanz, sondern nur spektroskopisch nachgewiesen werden ($\delta^{31}\text{P}$: $-84,9$ ppm in Benzol).

9. Reaktion von $\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

208 mg 7 (1,00 mmol) wurden in 10 ml THF gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. Zu ihr ließ man eine THF-Lsg. tropfen, die 2,0 mmol BH_3 enthielt. Danach wurde bei 25°C eingeeengt, wobei das farblose Addukt ausfiel.

Ausbeute: 217 mg (92%), Fp. 214°C (Zers.)

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_2$	(235,8)	Ber.	C 29,86	H 10,34	N 23,75
		Gef.	C 29,43	H 9,94	N 22,27

10. Umsetzung von $\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe}$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (1:2)

Zu 341 mg $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (2,00 mmol) in 5 ml Benzol wurde eine benzol.Lsg. von 208 mg 7 (1,00 mmol) getropft. Schon nach wenigen Minuten CO -Entwicklung fiel ein weißer Nd. an, der aus Benzol/Pentan umkristallisiert werden konnte und sich bei $189-191^\circ\text{C}$ zersetzte.

$C_{12}H_{18}N_4Ni_2O_6P_2$ (493,4) Ber. C 29,20 H 4,58 N 11,36

Gef. C 28,68 H 4,61 N 10,96

11. Umsetzung von $MeP(MeNNMe)_2PMe$ mit $Ni(CO)_4$ (1:1)

Zu einer Lösung von 208 mg 7 (1,0 mmol) in Benzol fügte man 171 mg $Ni(CO)_4$ (1,0 mmol) in Benzol langsam zu. Der sofort ausfallende schmutzig-weiße Nd., der allen Lösungsversuchen mit gängigen Solventien widerstand, zersetzte sich bei $230-240^{\circ}C$. Das IR-Spektrum zeigte im CO-Bereich Banden bei 2080, 2010 und $1940/cm$.

$C_6H_{18}N_4NiO_2P_2$ (322,9) Ber. C 29,75 H 5,62 N 17,35

Gef. C 25,18 H 5,22 N 14,15

12. Umsetzung von $MeP(MeNNMe)_2PMe$ mit $PdCl_2(MeCN)_2$ (1:1)

208,2 mg 7 (1,0 mmol) und 259,4 mg Pd-Acetonitril-Komplex (1,0 mmol) wurden 1 Std. in THF unter Rückfluß erhitzt. Nachdem sich der anfangs gelbe Niederschlag grün-braun verfärbt hatte, wurde abfiltriert. Wegen der schlechten Löslichkeit konnte nicht umkristallisiert werden.

$C_6H_{18}N_4Cl_2Pd$ (385,5) Ber. C 18,69 H 4,71 Cl 18,39 N 14,53

Gef. C 20,31 H 5,33 Cl 17,30 N 13,27

VII. Diphosphanylhydrazine

1. Versuch zur Methylierung von $Cl_2P(MeNNMe)PCl_2$ 3

Zu 8,5 g 3 (32 mmol) in 200 ml Diäthyläther wurden unter Rühren bei $-78^{\circ}C$ 1,42 g $LiCH_3$ (64,8 mmol) in 150 ml Diäthyläther getropft. Nach langsamem Auftauen wurde noch eine Stunde bei $20^{\circ}C$ gerührt. Beim Filtrieren vom weißen Nd. ($LiCl$) fiel aus dem klaren Filtrat ständig weiterer Nd. aus. Nach dem Abziehen des Lsm. i. HV bei $-10^{\circ}C$ blieb eine weiße Festsubstanz zurück, die sich nicht mehr in Aether und Ben-

zol löste, nicht flüchtig war und Cl^- , aber kein Li^+ enthielt. Die analytische Zusammensetzung (Gef. C 22,01 H 7,84 N 6,99) deutete auf keine einheitliche Substanz hin.

2. Umsetzung von $\text{MeP}(\text{MeNNMe})_2\text{PMe } \underline{7}$ mit MePCl_2 (1:2)

722 mg 7 (3,47 mmol) wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit 812 mg MePCl_2 (6,94 mmol) 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die praktisch quantitative Reaktion lieferte nach Abziehen des Solvens eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 50°C Ölbadtemperatur i.HV destillierte.

Ausbeute: 1,45 g $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{Cl})\text{Me } \underline{8}$ (95%)

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (221,0) Ber. C 21,74 H 5,47 Cl 32,08 N 12,67

Gef. C 22,29 H 5,79 Cl 31,5 N 13,21

Mol.-Gew.: 220 (massenspektrometrisch; m/e 220 bez. auf ^{35}Cl)

3. Dimethylhydrazinolyse von MePCl_2

Zu 1,17 g MePCl_2 (10,0 mmol) und 1,01 g Triäthylamin (10,0 mmol) in 30 ml Benzol wurden 300 mg $\text{Me}(\text{H})\text{NN}(\text{H})\text{Me}$ (5,0 mmol) in 30 ml Benzol getropft. Nach Abfristen von 1,37 g (100%) Et_3NHCl und Verjagen des Solvens vom Filtrat lag 8 vor, das NMR-spektroskopisch und durch seinen Kp. identifiziert wurde. Ausbeute: 750 mg 8 (67%)

4. Umsetzung von 7 mit MePCl_2 (1:1)

196 mg 7 (0,95 mmol) und 111 mg MePCl_2 (0,95 mmol) wurden in 2 ml Benzol 5 Std. bei 20°C gerührt. Während der Reaktion konnten im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale der Ausgangsverbindungen neben 8 gefunden werden. Es lagen 7 und 8 im Verhältnis 1:2 vor, d.h. es gab keine stabilen Zwischenstufen.

5. Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ 10

In 30 ml Et_2O wurden 600 mg $\text{N,N}'$ -Dimethylhydrazin (10,0 mmol) und 2,12 g Et_3N (21,0 mmol) vorgelegt und dazu eine ätherische Lösung von 3,0 g $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$ (20 mmol) getropft. Vom Nd. wurde abfiltriert und der eingeeengte Rückstand i. OeV destilliert. Als Nebenprodukte wurden spektroskopisch nachgewiesen: $\text{Me}_2\text{NP}(\text{MeNNMe})_2\text{PNMe}_2$ und $\text{P}(\text{MeNNMe})_3$, jeweils etwa 3%.

Ausbeute: 1,865 g 10 (63%), Sdp. $40^\circ\text{C}/10^{-1}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{P}_2$ (296,3) Ber. C 40,53 H 10,20 N 28,36

Gef. C 42,82 H 11,39 N 26,23

6. Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{MeNNMe})\text{PMe}_2$ 27

Zu 1,07 g Me_2PCl (11,1 mmol) und 1,12 g Et_3N (11,1 mmol) in 20 ml Benzol wurden 0,333 g $\text{N,N}'$ -Dimethylhydrazin (5,55 mmol) in benzol. Lsg. getropft. Nach Abfritten des Nd. Und Abziehen des Lsm. wurden 910 mg (90%) an 27, einer farblosen, sehr luftempfindlichen Flüssigkeit erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{P}_2$ (180,2) Ber. C 39,96 H 10,04 N 15,53

Gef. C 40,21 H 10,10 N 14,93

VIII. Monocyclische Fünfringsysteme

1. Versuche zur "Umaminierung" von MeP(MeNNMe)₂PMe 7

Die Ringverengung vom Sechsering in 7 zu einem Fünfring wurde mit verschiedenen primären Aminen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Im folgenden sind die jeweiligen Ansatzgrößen angegeben:

- a) 174,2 mg 7 (0,84 mmol), 26 mg MeNH₂ (0,84 mmol), 0,5 ml Benzol, 15 Std. bei 110°C
- b) 210 mg 7 (1,00 mmol), 620 mg MeNH₂ (20 mmol), 15 Std. bei 95°C
- c) 174 mg 7 (0,84 mmol), 500 mg MeNH₂ (17 mmol), 25 Std. bei 120-130°C
- d) 210 mg 7 (1,00 mmol), 1 g sek. Butylamin (13 mmol), 15 Std. bei 110°C
- e) 313 mg 7 (1,50 mmol), 140 mg Anilin (1,5 mmol) in 10 ml Chlorbenzol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Bei den Ansätzen a - d wurden die Komponenten in ein evakuiertes Bc.m-benrohr eingeschmolzen und im Trockenschrank bei der angegebenen Temperatur gehalten. In keinem Fall konnte im ¹H-NMR-Spektrum eine Veränderung beobachtet werden. Bei a - d konnte 7 wieder zurückgewonnen werden.

2. 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-diphospholidin 15

2,90 g Cl₂P(MeNNMe)PCl₂ 3 (11,1 mmol) und 1,80 g Heptamethyldisilazan (11,1 mmol) wurden in 50 ml Benzol 15 Std. bei RT gerührt. Nach Abziehen von Benzol und Me₃SiCl bei RT blieb ein weißes Festprodukt zurück, das bei 80°C i. HV sublimierte.

Ausbeute: 2,0 g 15 (82%), Fp. 86°C

C₃H₉Cl₂N₃P₂ (219,98) Ber. C 16,38 H 4,12 N 19,10

Gef. C 16,99 H 4,39 N 18,41

Mol.-Gew.: 219 (massenspektrometrisch; m/e 219 bez. auf ³⁵Cl)

3. 3,5-Dichlor-1,2-dimethyl-1,2-diaza-4-thia-3,5-diphospholidin 17

2,9 g 3 (11 mmol) und 1,98 g Hexamethyldisilthian (11,1 mmol) wurden in 50 ml Benzol 15 Std. bei RT gerührt. Nach Abziehen von Lsm. und Me_3SiCl blieb eine fast farblose Flüssigkeit zurück, die zur Reinigung bei 50°C i. HV umkondensiert wurde.

Ausbeute: 1,70 g 17 (69%)

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (223,0) Ber. C 10,77 H 2,71 N 12,56

Gef. C 11,56 H 2,69 N 12,18

Mol.-Gew.: 222 (massenspektrometrisch; m/e 222 bez. auf ^{35}Cl)

Der Ansatz kann auch ohne Lsm. durchgeführt werden. Wird das während der Reaktion gebildete Me_3SiCl mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen, ist die Reaktion nach 30 min beendet, das Produkt aber nicht so rein.

Längeres Stehenlassen bei RT oder kurzes Erwärmen über 50°C führt zur Zersetzung. Dabei entsteht neben einem gelben, unlöslichen Feststoff das Ausgangsprodukt 3, das wieder in 17 überführt werden kann.

4. 2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diphospholidin 19

2,54 g 3 (9,7 mmol) in 25 ml THF wurden mit $2,0\text{g} \cdot \text{Et}_3\text{N}$ (1,98 mmol) versetzt, und bei 5°C 0,174 g H_2O (9,7 mmol) in 10 ml THF langsam zuge- tropft. Nach 30 min Rühren bei RT wurde von $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ abfiltriert und das THF abgezogen. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit kann bei 40°C i. HV umkondensiert werden und ist in der Tiefkühltruhe einige Tage haltbar. Die Zersetzung bei RT führt wieder zu 3.

Ausbeute: 1,1 g (55%) 14

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_2$ (206,9) Ber. C 11,61 H 2,92 N 13,54

Gef. C 12,20 H 3,03 N 12,81

Mol.-Gew.: 206 (massenspektrometrisch; m/e 206 bez. auf ^{35}Cl)

Wird in 19 der Sauerstoff mit Hexamethyldistannoxan unter Sn-O-Bin-

dungsspaltung analog zu Versuch 5 eingeführt, so werden unreinere Produkte und schlechtere Ausbeuten erhalten.

5. Versuch zur Methylierung von 15

2,0 g 15 (9,1 mmol) in 30 ml Diäthyläther wurden bei -78°C mit 18,2 mmol LiMe in 70 ml Aether versetzt. Die Aufarbeitung in Analogie zu VII.1 lieferte ein Produkt mit ähnlichen Eigenschaften wie bei der Methylierung von 3 (vgl.S.137).

Gef. C 12,69 H 3,27 N 7,34

Nach Umkristallisation aus Pyridin wurden weiße Nadeln erhalten, die im HV zerfallen.

Gef. C 47,20 H 4,92 N 10,64, Fp. $65-67^{\circ}\text{C}$

6. Pentamethyl-1,2,4-triaza-3,5-diphospholidin 16

410 mg $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{MeN-NMe})\text{P}(\text{Cl})\text{Me}$ 8 (1,85 mmol) und 325 mg Heptamethyldisilazan (1,85 mmol) wurden in 5 ml Benzol 4 Std. bei RT gerührt.

Nach dem Abziehen des Lsm. konnte im HV eine farblose Flüssigkeit bei 50°C umkondensiert werden, die bei -30°C haltbar ist.

Ausbeute: 241 mg 16 (73%)

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{P}_2$ (179,14) Ber. C 33,52 H 8,44 N 23,46

Gef. C 34,12 H 8,32 N 22,03

Mol.-Gew.: 179 (massenspektrometrisch)

7. 1,2,3,5-Tetramethyl-1,2-diaza-4-thia-3,5-diphospholidin 18

370 mg 8 (1,67 mmol) und 300 mg Hexamethyldisilthian (1,67 mmol) wurden in 5 ml Benzol 15 Std. auf $65-70^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur stellt einen Kompromiß zwischen der Geschwindigkeit der Si-Spaltung und der beginnenden Zersetzung von 16 dar und sollte auf keinen Fall überschritten werden. Nach Abziehen des Lsm. lag ein öliges Rückstand vor, der sich unzersetzt unterhalb 50°C umkondensieren ließ. Es wurde leicht ver-

unreinigtes 18 (200 mg, 66%) erhalten.

$C_4H_{12}N_2P_2S$ (182,16) Ber. C 26,37 H 6,64 N 15,38

Gef. C 27,62 H 6,94 N 13,80

Mol.-Gew.: 182 (massenspektrometrisch)

8. Versuch zur Isolierung von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diphospholidin 20

453 mg 8 (3,86 mmol) und 780 mg Et_3N (7,72 mmol) wurden unter Eiskühlung in 30 ml THF tropfenweise mit 70 mg H_2O (3,86 mmol) in 20 ml THF versetzt. Nach dem Abfritten von 1,06 g (100%) $Et_3N \cdot HCl$ zeigte das ^{31}P -Spektrum der Reaktionslsg. ein Signal bei -129,3 ppm und das 1H -Spektrum zwei Dublette in Uebereinstimmung mit dem erwarteten Produkt 20. Beim Abziehen des THF schied sich aber eine weiße, aufgeblähte Masse aus, die sich etwas in Benzol löste, im Massenspektrometer aber nicht flüchtig war. Diese ziemlich luftempfindliche Substanz vom Fp. $60^\circ C$ stimmte in der analytischen Zusammensetzung mit 17 überein. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß 17 zunächst in Lösung vorlag, dann aber polymerisierte.

$(C_4H_{12}N_2OP_2)_n$ (166,1) Ber. C 28,92 H 7,28 N 16,86

Gef. C 26,98 H 6,71 N 15,30

9. Versuch zur Siloxanspaltung mit 3

523,6 mg 3 (2,0 mmol) und 334,8 mg Hexamethyldisiloxan (2,0 mmol) wurden in 5 ml Benzol 48 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte danach keinerlei Veränderung.

IX. Bicyclische Systeme

1. P(MeNNMe)₃P 1

125 mg ClP(MeNNMe)₂PCl 2 (0,50 mmol) wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 160 mg N,N'-Dimethylhydrazin (3,64 mmol) versetzt. Nach kurzem Erhitzen wurde filtriert und alles Flüchtige verjagt. Aus dem Rückstand sublimierten bei 70°C/10⁻³ Torr 80 mg 1 (68%) vom Fp. 115-117°C.

³¹P -109 ppm (Benzol)

Wurden 236,2 mg 1 (1,00 mmol) mit n-Octylamin in verschiedenen Mol-verhältnissen mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt, oder wurde 1 mit MeNH₂ im Bombenrohr auf 120°C erhitzt, konnte im ¹H-NMR-Spektrum keine Veränderung der Ausgangskomponenten beobachtet werden.

2. 2,3,5,6,7-Pentamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaza-1,4-diphospha-bicyclo[2,2,2]octan 21

639 mg 2 (2,57 mmol) und 519 mg Et₃N (5,04 mmol) wurden in 40 ml Aether gelöst. Dazu wurden 118,5 mg Monomethylhydrazin (2,57 mmol) in 30 ml Aether getropft. Nach Abziehen des Lsm. wurde der feste Rückstand mit Benzol extrahiert. Der unlösliche Teil erwies sich als Et₃NHCl (540 mg, 95%) Fp. 250°C. Nach Verjagen des Benzols vom Filtrat bei 20 Torr konnte 21 im HV bei 40°C absublimiert werden. Fp. 45°C.

Ausbeute: 490 mg 21 (85%)

C₅H₁₆N₆P₂ (222,2) Ber. C 27,03 H 7,26 N 37,83

Gef. C 27,10 H 7,01 N 36,71

Mol.-Gew.: 222 (massenspektrometrisch)

3. 2,3,5,7-Tetramethyl-2,3,5,6,7,8-hexaza-1,4-diphospha-bicyclo[2,2,2]octan 12

Zu einer Lösung von 1,05 g Cl₂P(MeNNMe)PCl₂ 3 (4,00 mmol) und 1,62 g Et₃N (16,0 mmol) in 20 ml Benzol tropfte man unter Eiskühlung

369 mg Methylhydrazin (8,0 mmol) in 15 ml Benzol langsam zu. Nach dem Auftauen wurde vom Unlöslichen abfiltriert und vom Filtrat das Benzol im HV abgezogen. Ein Sublimationsversuch mit einer kleinen Probe führte zur Verpuffung der Verbindung. Der weiße Feststoff 22 ließ sich jedoch aus Toluol/Pentan umlösen.

Ausbeute: 590 mg (71%), Fp. 50°C

C₄H₁₄N₆P₂ (208,1) Ber. C 23,08 H 6,78 N 40,37

Gef. C 23,64 H 5,79 N 34,55

Mol.-Gew.: 208 (massenspektrometrisch)

4. 2,3,5,6,7-Pentamethyl-2,3,5,6,7-pentaza-1,4-diphospha-bicyclo
[2,2,1]heptan 23

498 mg 2 (2,00 mmol) wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 350 mg Heptamethyldisilazan (2,00 mmol) versetzt. Nach drei Tagen Rühren bei RT wurde alles Flüchtige verjagt. Der farblose Rückstand wurde im HV destilliert.

Ausbeute: 297 mg 23 (72%), Sdp. 39°C/10⁻³Torr

C₅H₁₅N₅P₂ (207,2) Ber. C 28,99 H 7,30 N 33,81

Gef. C 28,50 H 7,48 N 34,21

Mol.-Gew.: 207 (massenspektrometrisch)

5. 2,3,5,6-Tetramethyl-2,3,5,6-tetraza-7-thia-1,4-diphospha-bicyclo
[2,2,1]heptan 24

1,13 g 2 (4,55 mmol) und 0,812 g Hexamethyldisilthien (4,55 mmol) in 25 ml C₆H₆ wurden 90 min auf 70°C erwärmt. Danach verjagte man bei 20 Torr das Lsm. und unterwarf den Rückstand der HV-Destillation. 21 ging als farblose Flüssigkeit bei 40-45°C über.

Ausbeute: 650 mg 24 (68%)

C₄H₁₂N₄P₂S (210,2) Ber. C 22,86 H 5,76 N 26,66

Gef. C 23,02 H 6,13 N 23,72

Mol.-Gew.: 210 (massenspektrometrisch)

6. 2,3,5,6-Tetramethyl-2,3,5,6-tetraza-7-oxa-1,4-diphospha-bicyclo
[2,2,1]heptan 25

816,2 mg 2 (3,28 mmol) wurden zusammen mit 664 mg Et₃N (6,56 mmol) in 30 ml THF gelöst. Dazu tropfte man eine Lag. von 65,7 mg Wasser (3,28 mmol) in 30 ml THF. Nach dem Abziehen des THF wurde mit Benzol extrahiert. Das Extrakt wurde nach dem Verjagen des Lsm. im HV destilliert. Bei 40-50°C destillierte eine farblose Flüssigkeit; aus dem Rückstand sublimierte bei 70°C reines 1 vom Fp. 120°C.

Ausbeute: 49,0 mg 1 (6,3%) und 450 mg 25 (70%)

C₆H₁₈N₆P₂ (236,2) Ber. C 30,56 H 7,67 N 35,63

Gef. C 29,65 H 6,66 N 35,26

C₄H₁₂N₄OP₂ (194,1) Ber. C 24,75 H 6,23 N 28,86

Gef. C 24,02 H 6,40 N 27,10

Mol.-Gew.: 194 (massenspektrometrisch)

X. Strukturfaktortabellen

Auf den Seiten 147 bis 152 folgen die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren für die Verbindungen 31, 32 und 2.

31

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	10.16	10.57	1	0	3	37.71	37.60
2	0	0	21.53	23.45	2	0	3	4.69	3.94
3	0	0	31.49	30.43	3	0	3	13.79	13.00
4	0	0	12.09	13.30	4	0	3	2.98	3.44
5	0	0	2.88	2.38	5	0	3	3.78	5.08
7	0	0	2.75	1.86	5	0	3	2.79	0.95
8	1	1	10.34	11.50	2	1	3	11.94	11.09
1	1	1	8.65	8.02	3	1	3	14.10	13.82
2	1	1	0.30	0.26	5	1	3	9.13	10.41
7	1	2	19.11	18.53	1	2	3	6.11	2.56
1	2	2	4.60	3.13	2	2	3	2.09	4.13
2	2	2	6.89	5.53	4	2	3	15.51	15.70
4	2	2	17.82	18.10	1	2	3	15.00	16.17
5	2	2	1.03	1.04	4	2	3	8.23	8.11
7	3	3	30.24	30.51	5	2	3	3.18	1.27
1	3	3	10.55	9.73	1	3	3	4.71	4.20
2	3	3	7.08	7.02	2	3	3	4.20	6.89
3	3	3	1.45	0.96	1	3	3	2.95	6.28
4	3	3	2.60	0.77	2	3	3	4.08	5.17
5	3	3	5.27	3.97	1	3	3	2.46	2.46
1	4	4	3.70	3.05	1	4	3	2.58	1.68
2	4	4	0.42	0.80	0	4	3	27.03	25.99
3	4	4	2.12	2.28	1	4	3	19.76	19.87
1	5	5	4.49	4.24	2	4	3	7.97	5.97
3	5	5	3.12	3.20	5	4	3	1.54	1.73
4	5	5	3.97	5.17	8	4	3	2.39	0.48
2	6	6	0.30	0.55	1	5	3	15.18	17.54
3	6	6	4.56	4.01	2	5	3	11.55	13.48
1	7	7	38.28	39.64	3	5	3	13.27	12.26
1	0	1	25.22	24.18	4	5	3	12.58	11.92
2	0	1	11.07	10.48	5	5	3	3.43	3.09
3	0	1	8.61	6.73	6	5	3	1.55	1.53
5	0	1	7.14	5.91	3	6	3	0.85	0.02
6	0	1	52.97	54.97	4	6	3	11.59	10.70
1	1	1	11.31	12.47	5	6	3	4.54	2.70
2	1	1	2.36	2.10	2	6	3	6.02	7.66
3	1	1	6.43	5.08	3	6	3	10.44	10.28
7	1	2	11.42	8.89	5	6	3	1.85	4.76
1	2	2	5.02	4.89	1	7	3	1.74	1.00
2	2	2	15.73	15.92	2	7	3	5.62	5.93
3	2	2	15.90	15.09	2	7	3	4.72	2.02
4	2	2	3.44	2.44	3	7	3	23.10	24.53
5	2	2	18.26	19.65	1	8	3	6.08	5.79
1	3	3	1.57	1.50	2	8	3	7.25	9.67
3	3	3	6.14	6.20	3	8	3	1.33	2.61
4	3	3	9.37	8.61	5	8	3	6.20	5.70
5	3	3	4.74	1.91	2	9	3	12.16	11.23
6	3	3	4.86	4.03	3	9	3	11.19	12.93
1	4	4	3.93	4.73	5	9	3	10.04	9.13
2	4	4	8.65	4.81	3	9	3	2.04	2.87
4	4	4	4.43	4.19	4	9	3	13.46	12.57
2	5	5	4.39	2.63	4	9	3	8.52	6.52
3	5	5	1.51	0.75	5	9	3	2.32	1.01
1	6	6	3.47	3.70	1	9	3	2.60	3.10
2	6	6	3.04	2.70	2	9	3	8.80	7.69
3	6	6	2.31	1.11	2	9	3	2.57	4.61
1	7	7	4.32	2.05	1	9	3	5.43	1.82
0	0	2	105.36	103.20	0	0	6	27.94	28.03
1	0	2	19.63	18.39	1	0	6	5.15	9.48
3	0	2	17.11	17.09	2	1	6	3.02	4.68
4	0	2	5.46	6.19	3	1	6	5.88	5.55
5	0	2	8.27	7.83	5	1	6	3.09	2.39
8	0	2	0.86	0.73	5	1	6	1.99	0.70
3	1	2	9.63	8.42	3	2	6	2.66	2.45
5	1	2	5.87	3.74	4	2	6	6.98	6.38
6	1	2	0.92	1.00	5	2	6	2.71	4.61
1	2	2	20.44	21.99	2	3	6	2.50	5.32
2	2	2	2.77	2.46	3	3	6	1.98	1.86
3	2	2	7.32	8.08	1	4	6	8.65	11.73
4	2	2	8.82	8.69	3	4	6	2.08	2.24
5	2	2	12.32	10.89	3	4	6	1.98	4.94
7	2	2	2.98	0.46	4	4	6	7.01	7.41
1	3	2	7.98	7.86	4	4	6	2.17	4.42
2	3	2	8.33	9.28	1	4	7	1.73	1.93
3	3	2	9.37	9.20	2	4	7	1.68	0.14
4	3	2	6.60	5.06	0	4	8	31.93	30.58
1	4	2	3.49	1.26	3	4	8	8.69	7.90
2	4	2	2.99	1.71	1	4	8	2.62	0.70
3	4	2	4.18	1.73	2	4	8	2.05	2.03
3	5	2	5.44	3.29	1	5	8	7.88	7.31
2	6	2	3.23	1.01	1	5	9	9.68	9.49

32	K	L	FC	FC		K	L	FC	FC
	0	0	43.22	43.42	-7	3	1	2.60	10.35
	0	0	103.46	104.97	-1	3	1	43.98	50.52
13	0	0	43.32	48.24	-1	3	1	93.97	95.82
14	0	0	7.55	6.89	1	3	1	43.96	46.74
1	1	0	5.11	7.13	3	3	1	43.02	43.88
1	1	0	25.12	22.26	3	3	1	55.43	48.83
5	1	0	3.32	0.67	3	3	1	53.03	50.24
1	1	0	4.26	5.26	0	3	1	27.14	27.40
0	1	0	2.02	2.40	11	3	1	5.65	5.38
11	1	0	3.05	5.34	13	3	1	11.40	12.13
13	1	0	2.75	1.26	-13	5	1	23.89	27.81
2	2	0	33.19	33.57	-10	5	1	21.84	23.30
6	2	0	33.06	38.03	-7	5	1	43.38	39.24
0	2	0	89.47	91.20	-7	5	1	35.79	35.84
0	2	0	10.27	10.43	-1	5	1	60.88	62.29
10	2	0	43.33	43.02	1	5	1	40.59	40.08
12	2	0	21.04	21.57	3	5	1	41.09	41.17
1	3	0	2.32	12.62	5	5	1	28.49	28.26
5	3	0	4.72	0.82	2	5	1	38.19	35.28
7	3	0	13.45	11.20	0	5	1	25.39	28.23
11	3	0	12.37	12.14	-9	7	1	12.25	18.67
4	4	0	147.65	146.58	-5	7	1	15.69	14.71
0	4	0	11.10	11.41	-5	7	1	24.29	25.37
4	4	0	29.39	28.83	-1	7	1	34.14	38.49
6	4	0	65.18	63.53	1	7	1	31.34	29.44
0	4	0	3.10	2.41	3	7	1	28.64	33.24
1	4	0	32.99	31.65	5	7	1	14.05	14.86
1	5	0	11.80	9.17	-3	9	1	13.05	17.18
0	5	0	2.47	0.57	1	9	1	16.64	18.81
0	5	0	6.30	6.88	-10	0	2	17.79	19.83
11	5	0	9.35	11.98	-14	0	2	20.00	19.89
2	6	0	3.20	1.10	-17	0	2	50.91	49.53
4	6	0	21.14	21.28	-10	0	2	8.70	9.14
6	6	0	34.24	40.47	-10	0	2	15.59	17.43
10	6	0	20.59	20.59	-6	0	2	99.91	99.77
1	7	0	5.05	4.70	-6	0	2	3.85	1.35
1	7	0	5.40	1.80	2	0	2	63.08	62.85
0	7	0	2.97	5.90	6	0	2	56.83	59.22
2	8	0	4.60	5.27	0	0	2	64.98	62.13
4	8	0	14.07	14.75	0	0	2	14.19	15.42
8	8	0	21.24	25.06	10	0	2	42.98	40.62
1	9	0	2.27	1.76	17	0	2	22.69	22.62
1	9	0	7.12	7.22	-13	1	2	3.10	0.69
11	1	1	45.13	48.64	-15	1	2	2.90	1.64
1	1	1	26.29	25.90	-11	1	2	7.50	0.91
1	1	1	55.13	57.05	-3	1	2	6.20	4.00
1	1	1	35.69	37.49	-7	1	2	13.90	12.37
1	1	1	66.43	66.17	-5	1	2	1.20	3.36
-1	1	1	120.70	129.46	-3	1	2	4.75	2.41
1	1	1	48.03	47.42	-1	1	2	3.80	5.35
1	1	1	42.53	42.02	0	1	2	1.25	1.51
1	1	1	63.33	68.32	0	1	2	1.45	1.58
1	1	1	64.34	61.87	11	1	2	2.55	1.79
1	1	1	24.10	24.38	-12	2	2	40.34	45.53
11	1	1	2.50	5.81	-10	2	2	13.45	13.00
1	1	1	7.68	11.76	-3	2	2	19.40	15.67
1	3	1	36.04	39.35	-1	2	2	39.07	36.19
1	3	1	3.55	4.49	-10	2	2	12.1	11.45
1	3	1	26.64	25.58	-10	2	2	21.50	19.94
1	3	1	53.12	50.00	2	2	2	67.52	66.53

	K	L	FD	FC		K	L	FD	FC
	2	2	54.02	54.95	-1	1	3	65.18	62.40
	2	2	44.93	47.75	1	1	3	6.10	5.35
	2	2	52.33	57.95	0	1	3	60.43	62.91
	2	2	14.29	14.65	0	1	3	39.64	40.69
10	2	2	30.74	30.72	7	1	3	8.85	6.18
12	2	2	22.19	20.88	0	1	3	40.34	42.29
115	3	2	7.55	1.40	-13	3	3	11.25	6.58
113	3	2	0.25	3.75	-13	3	3	44.03	45.02
111	3	2	2.45	1.97	-10	3	3	33.19	36.46
100	3	2	7.72	8.83	-6	3	3	8.45	6.88
107	3	2	23.44	25.23	-3	3	3	64.13	65.75
103	3	2	10.15	7.15	-1	3	3	43.03	43.66
101	3	2	4.25	5.47	1	3	3	7.10	4.28
7	3	2	7.62	9.69	3	3	3	54.13	55.08
	3	2	14.44	11.06	5	3	3	29.94	29.92
11	3	2	2.70	4.27	7	3	3	8.45	7.61
114	4	2	12.60	17.31	0	3	3	39.44	35.93
112	4	2	33.29	36.18	-13	5	3	36.39	33.65
110	4	2	20.29	19.51	011	5	3	9.40	5.26
109	4	2	55.92	59.33	-10	5	3	20.69	21.17
104	4	2	25.79	25.97	-7	5	3	48.63	48.96
102	4	2	7.90	8.62	-5	5	3	6.95	5.03
	4	2	55.98	54.14	-3	5	3	44.08	44.77
4	4	2	27.09	26.84	-1	5	3	28.89	25.13
6	4	2	48.88	47.82	1	5	3	1.90	2.52
3	4	2	10.70	12.51	3	5	3	44.58	43.37
10	4	2	27.39	27.58	5	5	3	17.59	17.39
11	5	2	3.40	1.71	7	5	3	8.60	8.56
100	5	2	10.00	8.52	-2	7	3	10.75	11.11
107	5	2	17.34	21.18	-7	7	3	26.59	31.57
103	5	2	2.25	7.23	-5	7	3	3.05	2.90
101	5	2	7.10	6.82	-3	7	3	23.64	28.77
7	5	2	5.00	6.30	1	7	3	4.70	0.65
1	5	2	6.70	12.36	3	7	3	28.89	31.13
3	5	2	6.95	3.51	5	7	3	8.75	8.75
5	5	2	4.25	2.78	-16	0	4	19.69	16.30
0	5	2	4.35	4.51	-14	0	4	31.89	30.92
112	6	2	21.59	25.21	-12	0	4	17.24	15.10
110	6	2	21.69	21.62	-10	0	4	37.54	35.36
109	6	2	37.49	37.28	-1	0	4	42.63	42.53
104	6	2	28.14	29.79	-6	0	4	39.59	38.32
102	6	2	4.20	2.76	4	0	4	24.14	26.39
0	6	2	42.09	40.46	6	0	4	17.39	14.62
4	6	2	10.05	12.07	0	0	4	16.09	15.45
6	6	2	35.59	35.35	-15	1	4	5.10	1.25
100	7	2	4.10	5.73	-13	1	4	2.00	2.25
107	7	2	10.00	11.87	-2	1	4	5.75	0.90
103	7	2	4.00	5.72	-5	1	4	5.60	0.14
101	7	2	10.90	6.89	-3	1	4	11.05	6.89
7	7	2	2.30	1.91	-1	1	4	3.30	0.64
1	7	2	2.60	4.88	1	1	4	2.25	3.81
5	7	2	4.35	1.59	-14	2	4	27.74	27.51
0	8	2	25.39	22.98	-12	2	4	19.69	14.49
112	8	2	22.29	24.65	-10	2	4	39.49	34.94
110	8	2	3.60	0.71	-6	2	4	30.99	38.06
109	8	2	5.80	5.48	-4	2	4	60.08	63.94
104	1	3	52.38	52.57	-2	2	4	29.64	28.05
102	1	3	40.58	49.92	0	2	4	7.45	9.00
0	1	3	85.62	86.90	4	2	4	28.04	24.43
4	1	3	92.37	84.71	6	2	4	13.60	15.03

	K	L	FC	FC		K	L	FC	FC
	2	4	17.24	15.80	-10	5	5	31.59	31.78
-11	3	4	4.75	5.05	-1	5	5	3.95	1.95
-11	3	4	13.65	11.39	-1	5	5	30.74	30.65
-10	3	4	4.50	1.66	-7	7	5	21.29	20.32
-10	3	4	7.60	2.91	-5	7	5	11.20	14.63
-10	3	4	3.50	0.53	-3	7	5	22.24	22.01
-10	3	4	13.20	13.54	-14	0	5	13.80	15.01
-11	3	4	6.40	1.12	-12	0	5	5.20	2.72
-1	3	4	8.70	8.71	-10	0	5	58.23	52.98
-11	4	4	19.09	19.81	-7	0	5	9.00	5.99
-11	4	4	14.05	12.86	-10	0	5	9.00	5.29
-11	4	4	21.08	32.63	-2	0	5	21.49	20.75
-1	4	4	23.54	24.79	-1	0	5	30.04	31.91
-6	4	4	27.09	35.59	-4	0	5	3.10	3.01
-2	4	4	13.99	15.83	-13	1	5	2.20	1.70
-4	4	4	18.04	19.11	-11	1	5	3.70	1.22
-6	4	4	19.80	19.48	-3	1	5	1.95	0.21
-6	4	4	15.39	15.42	-1	1	5	2.90	0.47
-11	5	4	7.70	11.32	-14	2	6	11.35	14.06
-10	5	4	6.20	0.89	-12	2	6	3.10	1.83
-10	5	4	3.60	2.55	-10	2	6	48.38	47.70
-5	5	4	5.30	0.98	-8	2	5	8.60	6.31
-10	5	4	12.75	10.30	-6	2	5	4.20	2.70
-1	5	4	4.25	0.51	-2	2	5	15.34	17.63
-1	5	4	7.70	8.88	0	2	5	25.49	29.34
-5	5	4	7.30	3.98	-4	2	5	2.55	1.61
-10	6	4	27.49	27.39	-13	3	6	2.60	3.92
-10	6	4	29.09	29.26	-11	3	6	6.75	3.08
-14	6	4	33.34	34.36	-12	4	5	2.50	0.07
-2	6	4	7.05	6.30	-10	4	6	35.49	35.47
-6	6	4	22.59	23.18	-6	4	6	5.50	6.95
-4	6	4	17.84	13.73	-6	4	5	3.05	2.23
-7	7	4	3.25	1.42	-2	4	5	14.24	10.84
-5	7	4	2.80	1.18	0	4	6	23.74	22.95
-3	7	4	2.35	3.89	-10	5	6	3.85	8.80
-1	7	4	2.45	0.28	-3	5	5	2.60	0.35
-1	7	4	2.00	6.47	-1	5	6	6.50	1.05
-4	8	4	21.99	22.59	-6	6	6	7.15	5.81
-12	8	4	5.15	1.41	-11	1	7	13.04	16.72
-15	1	5	13.15	14.30	-10	1	7	15.09	12.11
-11	1	5	17.24	14.06	-7	1	7	9.55	10.59
-11	1	5	23.69	24.61	-5	1	7	24.34	23.81
-10	1	5	23.24	24.89	-3	1	7	21.89	19.02
-10	1	5	51.48	51.63	-1	1	7	7.40	8.12
-10	1	5	7.75	5.14	-10	3	7	12.65	12.24
-10	1	5	50.28	48.85	-5	3	7	23.94	20.81
-1	1	5	4.25	3.33	-3	3	7	19.69	18.69
-3	1	5	60.68	55.20					
-5	1	5	3.60	3.84					
-7	1	5	2.50	1.16					
-10	3	5	10.44	15.43					
-10	3	5	20.84	21.51					
-10	3	5	11.10	10.74					
-10	3	5	44.33	41.81					
-1	3	5	7.65	0.78					
-1	3	5	40.58	44.31					
-11	5	5	19.54	19.72					
-10	5	5	16.94	16.58					
-7	5	5	32.70	30.92					
-10	5	5	14.64	15.08					

	F	L	FD	FC		F	L	FD	FC
	0	0	0.75	0.23		1	0	3.05	10.15
	2	0	49.10	49.48		1	0	3.68	5.35
	2	0	13.22	13.60		2	0	1.99	1.81
	3	0	21.07	16.24		2	0	3.12	2.10
	4	0	57.24	57.45		2	0	14.15	14.22
	4	0	23.57	36.40		2	0	27.53	26.75
	1	1	18.48	18.12		2	0	19.42	19.40
	1	1	4.57	3.38		2	0	0.62	9.26
	2	1	10.82	9.52		2	0	2.29	0.29
	2	1	2.00	0.42		3	0	2.00	0.35
	2	1	0.96	0.00		3	0	20.44	21.85
	2	1	10.24	11.57		3	0	25.04	24.80
	3	1	2.02	2.55		3	0	21.52	20.10
	3	1	16.90	18.57		3	0	18.98	17.09
	3	1	24.55	24.51		3	0	27.73	28.69
	3	1	53.67	53.32		3	0	7.06	4.50
	3	1	5.76	6.50		5	0	21.17	20.74
	3	1	1.99	0.19		5	0	2.78	1.49
	4	1	2.98	3.72		5	0	9.84	8.86
	4	1	17.84	17.28		5	0	8.84	7.38
	4	1	12.62	14.54		6	0	10.44	8.98
	4	1	2.78	0.24		6	0	8.35	6.85
	4	1	6.94	8.20		0	4	13.22	10.71
	4	1	3.68	4.61		0	4	1.60	0.65
	5	1	6.46	8.68		0	4	29.81	31.33
	5	1	17.04	12.39		0	4	24.94	23.34
	5	1	9.54	9.75		0	4	30.08	38.61
	5	1	3.68	7.92		0	4	78.41	79.99
	6	1	1.99	0.43		0	4	53.07	50.33
	0	2	1.99	2.00		1	4	47.90	46.54
	0	2	8.20	8.71		1	4	22.31	21.84
	0	2	43.19	47.51		2	4	5.96	5.28
	0	2	51.22	49.46		2	4	55.55	57.53
	1	2	2.39	3.00		2	4	10.40	11.53
	1	2	45.21	46.98		2	4	4.97	4.10
	1	2	2.72	3.27		2	4	16.58	16.18
	1	2	15.91	16.75		3	4	17.39	16.35
	2	2	30.66	32.20		3	4	3.08	0.28
	2	2	32.30	32.70		3	4	47.75	44.03
	2	2	70.71	69.05		3	4	29.32	29.53
	3	2	7.06	7.26		3	4	11.02	11.68
	3	2	10.14	10.44		3	4	0.86	8.96
	3	2	1.99	2.41		4	4	3.68	1.88
	3	2	7.16	7.81		4	4	7.63	10.36
	3	2	30.08	37.30		4	4	27.63	25.13
	3	2	2.88	2.25		4	4	32.00	32.33
	3	2	9.54	12.10		4	4	19.38	19.47
	3	2	9.44	9.91		5	4	2.88	1.78
	4	2	32.15	31.43		5	4	2.06	4.31
	4	2	7.21	8.16		5	4	3.08	2.22
	4	2	31.40	32.57		5	4	12.57	12.29
	4	2	23.65	24.23		5	4	7.84	8.76
	5	2	12.32	12.93		5	4	15.70	16.70
	5	2	3.08	9.93		5	4	2.04	1.78
	5	2	13.37	12.90		5	4	40.36	52.63
	5	2	11.23	10.79		5	4	49.40	47.58
	5	2	2.02	1.02		5	4	17.40	16.00
	6	2	2.53	1.88		5	4	13.78	17.19
	1	0	7.05	6.45		2	0	1.99	0.35
	1	0	22.00	21.52		2	0	0.00	7.51

			FC	FC		K	L	FC	FC
	2	5	4.98	4.80	-2	2	7	27.52	26.14
	2	5	1.90	2.48	-2	2	7	29.75	41.37
	3	5	6.46	6.57	-1	2	8	2.48	5.27
	3	5	17.79	20.98	-1	2	8	15.01	14.20
	3	5	4.47	4.30	-1	3	3	17.90	16.50
	4	5	1.80	10.81	-2	3	3	17.74	18.75
	4	5	15.35	14.57	-1	3	3	5.27	8.77
	4	5	14.71	11.25	-1	3	7	11.82	11.54
	5	5	23.21	23.55	1	3	3	2.48	3.98
	5	5	2.22	0.81	-5	4	3	19.58	16.77
	5	5	8.50	9.43	-4	4	3	10.40	7.88
	5	5	2.38	2.49	-3	4	3	2.58	0.61
	5	5	15.90	15.93	-1	4	6	0.10	1.00
	5	5	13.02	14.30	-1	1	9	5.86	2.27
	5	5	21.96	22.11	-6	1	9	5.28	9.29
	1	5	8.30	9.51	-2	2	9	4.07	4.96
	1	5	7.75	6.84	-1	2	9	6.86	4.81
	1	6	25.08	27.32	-3	2	9	2.19	2.13
	1	6	23.35	25.94	-5	3	9	3.94	9.56
	2	5	51.78	52.77	-4	3	9	14.91	13.32
	2	5	48.10	48.77	-3	4	9	2.98	2.25
	3	5	13.91	13.81	-7	0	10	15.50	15.37
	3	5	11.23	10.31	-6	0	10	5.76	6.39
	3	5	9.84	9.88	-4	0	10	21.47	22.90
	3	5	10.14	11.86	-3	0	10	30.11	27.20
	3	5	11.53	13.38	-2	0	10	22.76	23.26
	3	5	12.12	13.36	-7	1	10	7.01	10.65
	4	5	1.99	0.20	-2	1	10	16.05	18.06
	4	5	4.82	4.33	-2	1	10	25.74	23.93
	4	5	4.77	9.31	-1	1	10	2.19	4.77
	4	5	13.91	15.75	-1	2	10	7.25	5.68
	5	5	15.21	13.07	-2	3	10	7.95	7.08
	5	5	11.53	11.98	-1	3	10	6.16	7.62
	1	7	2.19	0.88	-2	4	10	10.09	11.12
	1	7	26.93	27.94	-2	1	11	14.62	14.48
	1	7	2.90	2.05	-4	1	11	12.52	13.60
	1	7	20.92	22.44	-3	1	11	10.04	11.30
	1	7	21.76	18.27	-2	1	11	14.00	18.19
	2	7	4.99	8.66	-5	2	11	3.03	3.98
	2	7	3.78	3.05	-2	2	11	4.93	2.20
	2	7	5.65	4.45	-1	2	11	5.47	5.26
	2	7	5.88	6.75	-5	3	11	7.44	11.01
	3	7	2.92	0.74	-2	3	11	15.50	16.28
	3	7	3.58	4.77	-3	0	12	22.10	23.11
	3	7	5.36	6.22	-5	0	12	32.90	30.86
	3	7	9.64	11.08	-4	0	12	11.92	15.74
	4	7	9.26	3.95	-3	1	12	2.34	2.45
	4	7	10.30	13.68	-3	1	12	6.84	10.94
	4	7	2.68	2.01	-2	1	12	5.18	1.47
	5	7	17.50	15.90	-2	2	12	6.45	9.34
	5	7	27.01	30.06	-3	3	12	5.36	6.39
	5	7	27.22	28.86	-4	1	13	7.85	9.59
	5	7	2.34	3.10					
	5	7	15.11	14.55					
	5	7	3.62	0.29					
	5	7	25.00	23.09					
	1	7	3.34	5.77					
	1	7	15.54	16.32					
	1	7	21.62	20.55					
	2	7	10.30	9.99					

ZUSAMMENFASSUNG

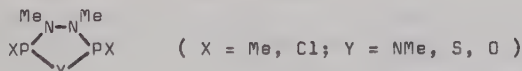
Die bicyclische Verbindung $P(MeNNMe)_3$ 1 entsteht aus $P(NMe_2)_3$ und 1.2-Dimethylhydrazin, ohne daß Zwischenprodukte dieser Umaminierungsreaktion nachweisbar sind. Hypothetische Zwischenstufen lassen sich aber auf anderen Wegen darstellen und sind leicht in 1 überführbar.

Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ und BH_3 koordinieren bevorzugt am Phosphor, desgleichen Ubergangsmetallcarbonyle. Stets entstehen Verbindungen des Typs 1·2 L (L = $Cr(CO)_5$, $Fe(CO)_4$, $Ni(CO)_3$).

Lewis-acide Phosphor- und Siliziumhalogenide spalten die P-N-Bindungen in 1. Es entstehen Verbindungen vom Typ $XP(MeNNMe)_2PX$ und $X_2P(MeNNMe)PX_2$.

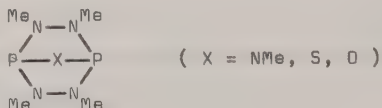
In den Sechsringen $HalP(MeNNMe)_2PHal$ läßt sich das Halogen nucleophil unter Erhalt der Ringstruktur substituieren. Elektrophile Reaktionspartner addieren sich hingegen an Phosphor. In den acyclischen Verbindungen $Hal_2P(MeNNMe)PHal_2$ 3 und $Me(Hal)P(MeNNMe)P(Hal)Me$ 8 greifen nucleophile Agentien neben der P-Hal-Bindung auch die P-N-Bindung an.

3 und 8 reagieren mit Disilazanen und Disilthianen zu den neuen Fünfringsystemen



Die Einführung von $Y = O$ gelingt durch schonende Hydrolyse von 3 bzw. 8. Die Stabilität der P_2N_2Y -Fünfringe ist im Vergleich mit P_2N_4 -Sechsringen geringer. So lassen sich Fünfringe in Sechsringe überführen, die umgekehrte Reaktion wurde nicht beobachtet.

Ausgehend von $\text{ClP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCl}$ lassen sich bicyclische Systeme aufbauen. Dimethyl- bzw. Monomethylhydrazin liefern durch Chlorsubstitution Hexazadiphosphabicyclo[2.2.2]octanderivate. Durch Disilazan- bzw. Disilthianspaltung bzw. schonende Hydrolyse werden Pentazadiphosphabicyclo[2.2.1]heptanderivate erhalten.



Auch bei diesen Systemen zeigt die freiwillige Umlagerung in Bicyclooctanderivate, daß Sechsringe gegenüber Fünfringen begünstigt sind. Vermutlich bringt der Uebergang von Fünfringen zu Sechsringen eine Abnahme der Ringspannung mit sich. Die Bestätigung hierfür muß aber erst durch Strukturuntersuchungen erbracht werden.

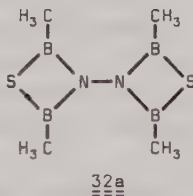
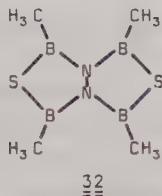
Die IR- und Massenspektren der untersuchten Verbindungen stehen in Einklang mit den Annahmen über deren Strukturen und ihrem chemischen Verhalten. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei Sechsringen für die MeNNMe -Gruppe einfache Dublettstrukturen. Andere Systeme zeigen z.T. Pseudotriplette für ein $\text{AX}_n\text{X}'_n\text{A}'_n$ -Spinsystem. Da das Molekül $\text{ClP}(\text{MeNNMe})_2\text{PCl}$ ein Symmetriezentrum aufweist, $\text{P}(\text{MeNNMe})_3$ hingegen nicht, liegt ein Zusammenhang zwischen Molekülsymmetrie und spektroskopischen Eigenschaften im Bereich des Möglichen, der noch an anderen Beispielen nachgeprüft werden müßte.

Die PE-Spektren einiger Verbindungen, deren Struktur bekannt ist, lassen sich gut mit CNDO-Orbitalenergien korrelieren. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Struktur von $\text{P}(\text{MeNNMe})_3$ bei Substitution einer Methylgruppe durch Wasserstoff erhalten bleibt.

Die Röntgenstrukturuntersuchung an $B(NHMe_2)_3$ belegt die erwartete C_{3h} -Symmetrie auch in der festen Phase. Hierfür sind wahrscheinlich H-Brückenbindungen verantwortlich; allerdings gelang die Lokalisierung der H-Atome nicht. Die Atomabstände und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

Die Strukturaufklärung der Hydrazinodiborverbindung $B_2(NHMe_2)_4$ gelang nicht.

Das Hydrazinoboran $(CH_3)_4B_2N_2S_2$ liegt als Bicyclo[3.3.0]octanderivat 32, nicht jedoch in der isomeren Form 32a vor.



Die beiden Fünfringe in 32 sind um 180° gegeneinander verdreht als Kompromiß zwischen Winkelspannung und interelektronischer Abstoßung freier N-Elektronenpaare. S- und N-Atome liegen in einer Ebene. Große Winkel NBC, kleine BC-Abstände und Planarität am Bor sind für diesen Bicyclus charakteristisch.

Der Sechsring $ClP(MeNNMe)_2PCl$ besitzt die aus Schwingungsspektren abgeleitete zentrosymmetrische Struktur, in der die Ringatome in Sesselform vorliegen, auch im festen Zustand. Das Molekül 2 liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und weist interatomare Abstände auf, die im Erwartungsbereich liegen. Die Bindungswinkel am Stickstoff sind in Richtung sp^2 -hybridisierter N-Atome aufgeweitet.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Rose, Annalen, 11, 129 (1834).
- 2) J. v. Liebig und F. Wöhler, Annalen, 11, 139 (1834).
- 3) E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry 4, Interscience (1967).
- 4) M. Becke-Goehring und S. Pantel, Anorgan. und allgem. Chemie in Einzeldarstellungen, 10 (1969).
- 5) D. Nölle, einzureichende Dissertation, Universität München, 1975.
- 6) H.H. Sisler und S.F. Spangenberg, Inorg.Chem. 8, 1004 (1969).
- 7) G. Henninger, H. Nöth und D.S. Payne, Chem.Comm. 1965, 327.
- 8) R. Goetze, H. Nöth und D.S. Payne, Chem.Ber. 2657, 2637 (1972).
- 9) A.B. Burg und P.J. Slota, J.Amer.chem.Soc. 80, 1107 (1958).
- 10) R.K. Harris, Can.J.Chem. 42, 2275 (1964).
- 11) E.G. Finer und R.K. Harris, Molecular Physics 12, 457 (1967).
- 12) A.J. Carty und R.K. Harris, Chem.Comm. 1967, 234.
- 13) C.V. Vilkov und C.S. Khaikin, Zh.Strukt.Khim. 10, 1101 (1969).
- 14) A.W. Cordes, W.V. Doorne, G.W. Hunt und R.W. Perry, Inorg.Chem. 10, 2591 (1971).
- 15) J.W. Gilje und K. Seff, Inorg.Chem. 11, 1643 (1972).
- 16) J.W. Gilje und M.D. Havlicek, Inorg.Chem. 11, 1624 (1972).
- 17) H. Tolkmith und E.C. Pritton, J.Org.Chem. 24, 705 (1959).
- 18) J.R. v. Wazer und L. Maier, J.Amer.chem.Soc. 86, 811 (1964).
- 19) H. Nöth und R. Ullmann, Chem.Ber. 107, 1019 (1974).
- 20) H. Nöth und H.J. Vetter, Chem.Ber. 96, 1308 (1963).
- 21) W.R. Roper und G.J. Wilkins, Inorg.Chem. 3, 1408 (1964).
- 22) V. Lorenzelli, Compt.Rend. 252, 3219 (1961).
- 23) P.W. Davies und R.A. Oetjen, J.Mol.Spectr. 2, 253 (1958).
- 24) R. Forneris, H. Stamreich und Y. Tavares, J.Chem.Phys. 25, 580 (1956).
- 25) J.P. Albrand, D. Gagnaire und J.B. Roberts, Chem.Comm. 1968, 1469.
- 26) J.N. Lipscomb, Advances in Chem. Series, No. 42 (1964)
- 27) E.D. Morris und C.E. Nordman, Inorg.Chem. 8, 1673 (1969).
- 28) A.H. Cowley und M.J.S. Dewar, J.Amer.chem.Soc. 92, 5206 (1972).
- 29) D.H. Boal und G.A. Ozin, J.Chem.Soc. (Dalton) 1972, 1824.
- 30) J. Goubeau, Chem.Zeitg. 96, 513 (1972).
- 31) E.W. Abel, D.A. Armitage und G.R. Willey, J.Chem.Soc. 1965, 57.
- 32) H. Ermer, Zulassungsarbeit, Universität München
- 33) K. Moedritzer und J.R.W. Wazer, Inorg.Chem. 3, 268 (1964).
- 34) H. Nöth und H.J. Vetter, Chem.Ber. 98, 1981 (1965).
- 35) R. Schell, Dissertation, Universität Marburg 1969.

- 36) E.H. Kustan, B.S. Smith, M.E.Sobeir, A.N. Swami und M.Woods, J.Chem.Soc. (Dalton) 1972, 1326.
- 37) A.W. Frank, Chem.Rev. 61, 390 (1961).
- 38) J.R. van Wazer und M. Berman, Inorg.Chem. 13, 737 (1974).
- 39) R.W. Kopp, Dissertation Abstracts, 828(1), 159 (1967).
- 40) R. Schmutzler, Inorg.Chem. 3, 415 (1964).
- 41) A.H. Cowley und R.P. Pinnel, J.Amer.chem.Soc. 87, 4454 (1965).
- 42) P. Konrad, Dissertation, Universität Marburg 1964.
- 43) F. Jellinek und W.H.N. Vriesen, Chem.Phys.Lett. 1, 284 (1962).
- 44) P. Wolfgardt, Diplomarbeit, Universität München 1973.
- 45) M.L. Denniston, D.R. Martin, J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 1461 (1974).
- 46) H. Holmes und P.Wagner, J.Amer.Chem.Soc. 84, 357 (1962).
- 47) G. Jugic, J.P. Laurent und L.P. Laussac, J.Inorg.Chem.Nucl.Chem. 32, 3455 (1970).
- 47a) A. Sirtl, Z.Naturforsch. 16b, 403 (1961).
- 48) L.P. Lindemann und M.K. Wilson, J.Chem.Phys. 24, 242 (1956).
- 49) B. Katlafsky und T. Reetz, J.Amer.chem.Soc. 82, 5036 (1960).
- 50) B. Blaich, J. Goubeau, W. Pohl und F. Räuchle, Ber.Bunsenges. physik.Chem. 75, 66 (1971).
- 51) J. Goubeau, Angew.Chem. 81, 343 (1969).
- 52) R.B. King, Inorg.Chem. 2, 936 (1963).
- 53) H. Nöth und H.J. Vetter, Chem.Ber. 96, 1479 (1963).
- 54) L.E. Orgel, Inorg.Chem. 1, 25 (1962).
- 55) L.S. Meriwether und M. Fiene, J.Amer.chem.Soc. 81, 4200 (1959).
- 56) J.G. Verkade und R.W. King, Inorg.Chem. 1, 948 (1962).
- 57) R.B. King und F. Korenowsky, Inorg.Chem. 10, 1188 (1971).
- 58) M. Lenzi, R. Mathieu und R. Poilblanc, Inorg.Chem. 9, 2030 (1970).
- 59) A.H. Cowley und R.P. Pinell, J.Amer.chem.Soc. 87, 4454 (1965).
- 60) E. Duval und G.J. Bene, Helv.Phys.Acta 40, 501 (1967).
- 61) R.B. King, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1412 (1968).
- 62) A.J. Kirby und S.G. Warren, The organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Publishing Company (London) 1967.
- 63) K. Niedenzu, Boron Nitrogen Compounds, Springer, Berlin, 1965
- 64) E. Bessler und J.Goubeau, Z.anorg.allg.Chem. 352, 67 (1967).
- 65) H. Nöth und H.J. Vetter, Chem.Ber. 96, 1109 (1963).
- 66) J. Goubeau, H. Haeblerle und H. Ulmer, Z.anorg.allg.Chem. 311, 110 (1961).
- 67) D. Britton und K. Emerson, Acta Cryst. 17, 1134 (1964).

- 68) A. Burg und P.J. Slota, J.Amer.chem.Soc. 82, 2145 (1960).
- 69) R.I. Wagner und L.D. Freeman, J.Org.Chem. 27, 2192 (1962).
- 70) S.K. Ray, R.A. Shaw und B.C. Smith, J.chem.Soc. 1965, 4296.
- 71) R.W. Rudolph und C.W. Schultz, J.Amer.chem.Soc. 93, 6821 (1971).
- 72) A.H. Cowley und M.C. Damasco, J.Amer.chem.Soc. 93, 6821 (1971).
- 73) K.J. Coskran und C.E. Jones, Inorg.Chem. 10, 55 (1971).
- 74) U. Wannagat, Angew.Chem. 77, 626 (1965).
- 75) F.A. Cotton, A.D. Liehr und G. Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 175 (1955).
- 76) R.D. Fischer, Chem.Ber. 93, 165 (1960).
- 77) K.J. Coskran und C.E. Jones, Inorg.Chem. 10, 1536 (1971).
- 78) J. Devillers und J.Navech, Bull.Soc.Chim. 4341 (1970).
- 79) D. Bernard und R. Burgada, C.R.Acad.Sci., Ser. C 272, 2077 (1971).
- 80) O.J. Scherer, J. Wokulat, Z.anorg.allg.Chem. 361, 296 (1968).
- 81) J. Barrans und Y. Charbonnel, C.R.Acad.Sci., Ser. C 272, 1675 (1971).
- 82) D.E.C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier, London, 1974.
- 83) R.A. Newmark und R.W. Rudolph, J.Amer.chem.Soc. 92, 1195 (1970).
- 84) R.A. Newmark und A.D. Norman, Chem.Comm. 893 (1969).
- 85) R.W. Parry, R.W. Rudolph und R.C. Taylor, J.Amer.chem.Soc. 88, 3729 (1966).
- 86) H. Binder und R. Fischer, Chem.Ber. 107, 205 (1974).
- 87) J.F. Nixon, J.Chem.Soc.(A) 1968, 2689.
- 88) E.W. Abel, D.A. Armitage und R.P. Bush, J.Chem.Soc., Suppl. No.1, 5584 (1964).
- 89) B.A. Arbusov, J.prakt.Chem. 239, 371 (1931).
- 90) C. Krawiecki und J.Michalski, Chem.Ind. (London), 1323 (1957).
- 91) A.B. Burg und K. Gosling, J.Amer.chem.Soc. 90, 2011 (1968).
- 92) R.G. Cavell und R.C. Dobbie, J.Amer.chem.Soc. 90, 2015 (1968).
- 93) A.B. Burg und J.E. Griffiths, Proc.Chem.Soc. 12 (1961).
- 94) loc. cit. 3), 1, 1.
- 95) A. Binger, H. Schmidbauer und R. Schmidt, Chem.Ber. 93, 872 (1960).
- 96) A.B. Burg und J.E. Griffiths, J.Amer.chem.Soc. 84, 3442 (1962).
- 97) B.A. Arbusov, Chem.Ber. 65, 195 (1932).
- 98) B.A. Arbusov, Dokl.Akad.Nauk SSR 91, 817 (1953).
- 99) J. McKechnie, D.S. Payne und W. Sinn, J.Chem.Soc. 3500 (1965).
- 100) H. Nöth und H.J. Vetter, Chem. Ber. 96, 1298 (1963).
- 101) M.A. Pudovik, Zh.Obshch.Khim. 43, 2147 (1973).

- 102) I. Hargittai, J.Martin, J.B. Robert und G.Y. Schultz, Tetrahedron 30, 2365 (1974).
- 103) H. Friebolin und D. Imbery, Z.Naturforsch. B 23, 759 (1968).
- 104) B. Wrackmeyer, Dissertation Universität, München 1973.
- 105) J.A. Pople, W.G. Schneider und H.J. Bernstein, High-Resolution-NMR, McGraw Hill Book Company New York 1959.
- 106) G. Mavel, in J.W.Emsley, J.Feeny, C.H.Sutcliffe (Eds.), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon, Oxford, 1966, Vol.1.
- 107) A.B. Burg, K.K. Joshi, J.F. Nixon, J.Amer.chem.Soc. 88, 31 (1966).
- 108) S.O. Grim und W. McFarlane, Nature 208, 995 (1965).
- 109) J.R.v.Wazer und J.H. Letcher, in M.Grayson, E.J.Griffith (Eds.) Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, Interscience, 1967.
- 110) A. Saika, C.P. Slichter, J.Chem.Phys. 22, 26 (1954).
- 111) C.J. Jameson und H.S. Gutowski, J.Chem.Phys. 40, 1740 (1964).
- 112) H. Spiesecke und W.G. Schneider, J.Chem.Phys. 35, 722 (1961).
- 113) J.H. Letcher und J.R. van Wazer, loc. cit. 109) 5, 90.
- 114) R. Burgada, Bull.Soc.Chim 1971, 136.
- 115) G.S. Reddy und R. Schmutzler, Z.Naturforsch. 20b, 104, (1965).
- 116) S.R. Brain, W.S. Brey und H.H. Sisler, Inorg.Chem. 6, 515 (1967).
- 117) R. Schmutzler, J.Chem.Soc. 1965, 5630.
- 118) L. Maier, Helv.Chim.Acta 46, 2667 (1963).
- 119) H.S. Gutowski und J. Larmann, J.Amer.chem.Soc. 87, 3815 (1965).
- 120) C.J. Jameson und H.S. Gutowski, J.Chem.Phys. 40, 1714 (1964).
- 121) K. Schumann, Dissertation Universität, München 1972.
- 122) J.F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim.Acta 20, 1835 (1964).
- 123) A.S. Tarasevich und Y.P. Egorov, Teor.Eksp.Khim. 7, 828 (1971).
- 124) T.L. Cotterell, The Strength of Chemical Bonds, Butterworth, London 1958.
- 125) J.M. Kannamuelier, H.H. Sisler, Inorg.Chem. 6, 1765 (1967).
- 126) W. McFarlane und J.A. Nash, Chem.Commun. 127 (1969).
- 127) H. Nöth und H.J. Vetter, Naturwissenschaften 51, 240 (1964).
- 128) J.W. Gilje, A.E. Goja und M.D. Rosario, Inorg.Chem. 8, 725 (1969).
- 129) D.C.H. Bigg, R. Spratt und B.J. Walker, Tetrahedron Lett. 107(1970).
- 130) E. Fermi, Z.Physik 60, 320 (1930).
- 131) D.A. Santry und J.A. Pople, Mol.Phys. 8, 1 (1964).
- 132) C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, J.Chem.Phys. 51, 2790 (1969).
- 133) C. Jameson, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6232 (1969)
- 134) G.L. Juvinall, D.D. Elleman, S.L. Manatt und R.I. Wagner, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2689 (1966).

- 135) E.A. Cohen, A.H. Cowley und S.L. Manatt, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5919 (1969).
- 136) S. Sujishi und S. Witz, J.Amer.Chem.Soc. 79, 2447 (1957).
- 137) J.P. Albrand, J. Devillers und J. Navech, Org.Magn.Resonance 3, 177 (1971).
- 138) C.W. Haigh, in E.F. Mooney, Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 5b, S. 44 (1973).
- 139) F. Kaplan, G. Singh und H. Zimmer, J.Phys.Chem. 67, 2509 (1963).
- 140) P.L. Corio, Chem.Rev. 60, 363 (1960).
- 141) H.A. Bent, Chem.Rev. 61, 275 (1961).
- 142) H.A. Bent, J.Inorg.Nucl.Chem. 19, 43 (1961).
- 143) L. Petrakis und C.H. Sederholm, J.Chem.Phys. 35, 1243 (1961).
- 144) N. Masai, Y. Nomura und Y. Takauchi, Chem.Comm. 1974, 288.
- 145) A. Fessenden und J.P. Fessenden, Chem.Rev. 61, 361 (1961).
- 146) C.H. Koo, I. Nitta und Y. Tomiic, Acta Cryst. 11, 774 (1958).
- 147) C.W. Heitsch und J.G. Verkade, Inorg.Chem. 1, 392 (1962).
- 148) J. Kroner, Programm MBLO
- 149) Programm CNDO, parametrisiert von J. Kroner.
- 150) M.B. Robin in D.A. Shirley, Electron Spectroscopy, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972.
- 151) A.D. Walsh, J.Chem.Soc. 1953, 2260.
- 152) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman und J.R. Schweiger, J.Amer.Chem.Soc. 95, 6506 (1973).
- 153) B. Fontal und H. Goldwhite, Tetrahedron 22, 3275 (1966).
- 154) R.P. Nielsen und H.H. Sisler, Inorg.Chem. 2, 753 (1964).
- 155) R.F. Hudson, Accounts Chem.Res. 6, 204 (1972).
- 156) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar und J.W. Gilje, Chem.Comm. 1974, 340.
- 157) H. Brecht und A. Schmidpeter, Z.Naturforsch. 24 b, 179 (1969).
- 158) H. Bock und W. Fuß, Chem.Ber. 104, 1687 (1971).
- 159) G.A. Anderson und A.H. Clark, Chem.Comm. 1969, 1082.
- 160) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z.Naturforsch. 29 b, 476 (1974).
- 161) H. Nöth, R. Ullmann und H. Vahrenkamp, Chem.Ber. 106, 1165 (1973).
- 162) M.J. Buerger, Crystal Structure Analysis, Wiley, London, 1966.
- 163) L.H. Jensen und G.H. Stout, X-Ray Structure Determination, McMillan Comp., London, 1969.
- 164) N.F.M. Henry und K. Lonsdale, International Tables of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 165) Programm RCELL, Iowa State University.

- 166) A.J.C. Wilson Nature (London) 150, 151 (1942).
- 167) L.S. Bartell und F.B. Clippard, Inorg.Chem. 9, 2439 (1970).
- 168) H. Nöth und H. Suchy, Chem.Ber. 104, 549 (1971).
- 169) H. Nöth, Chem.Ber. 104, 558 (1971).
- 170) D. Sayre, Acta Cryst. 5, 60 (1952).
- 171) H. Hess, Acta Cryst. B 25, 2334 (1969).
- 172) H.M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J.Mol.Struct. 17, 361 (1973).
- 173) S.H. Bauer, C.H. Chang und R.F. Porter, Inorg.Chem. 8, 1677 (1969).
- 174) S.H. Bauer, W. Harshbarger, G. Lee und R.F. Porter, J.Amer.Chem. Soc. 91, 551 (1969).
- 175) S.H. Bauer und K.P. Coffin, J.Phys.Chem. 59, 193 (1955).
- 176) N.H. Clark und G.J. Bullen, J.Chem.Soc.(A) 1970, 992.
- 177) N.H. Clark und G.J. Bullen, J.Chem.Soc.(A) 1969, 404.
- 178) W.E. Streit und C.C. Tsai, Acta Cryst. B 26, 835 (1970).
- 179) S.N.Vaidya und M.A. Vismanitra, Z.f.Krist. 121, 472 (1965).
- 180) J.R. Carruthers, C.A. Coulson, M.S. Gopinathan, J.S. Rollet und M.A. Whitehead, Acta Cryst. B 30, 731 (1974).
- 181) S.H. Bauer, K. Katada und K. Kimura in A. Rich und N. Davidson (eds.), Structural Chemistry Molecular Biology, 653, Freeman, San Francisco, 1968.
- 182) H. Hess und B. Reiser, Z.anorg.allg.Chem. 381, 91 (1971).
- 183) H. Hess, Angew.Chem. 79, 995 (1967).
- H. Hess, Acta Cryst. B 25, 2342 (1969).
- 184) B.J. Aylett, B. Beagley, D.W.J. Cruickshank, J.J. Monaghan, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick und W.S. Sheldrick, Chem.Commun. 1968, 909.
- 185) S.H. Bauer, W. Harshbarger, G.H. Lee und R.F. Porter, Inorg. Chem. 8, 1683 (1969).
- 186) G.J. Bullen und R.R. Mallinson, J.Chem.Soc.(A) 1970, 2213.
- 187) P.T. Clarke und H.M. Powell, J.Chem.Soc.(B) 1966, 1172.
- 188) W.L. Groeneveld, J.G. Haasnoot, C. Romers und G.C. Verschoor, Acta Cryst. B 28, 2070 (1971).
- 189) T. Iijima, Y. Morino und Y. Murata, Bull.Chem.Soc.Jap. 33, 46 (1960).
- 190) D.E.C. Corbridge, E. Hobbs und B. Raistrick, Acta Cryst. 6, 621 (1953).
- 191) L. Pauling, Die Theorie der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 192) J.C.J. Bart und G.W. Adamson, J.Chem.Soc.(A) 1970, 1452.
- 193) K. Hedberg und M. Iwasaki, J.Chem.Phys. 36, 589 (1971).

- 194) G.J. Bullen, J.Chem.Soc. 1962, 3201.
- 195) J.C. Clardy, R. Colpa, J.G. Verkade und J.J. Zuckerman, Phosphorus 4, 145 (1974).
- 196) C.E. Nordman, Acta Cryst. 13, 535 (1960).
- 197) R.W. Perry und J.R. Weaver, Inorg.Chem. 5, 718 (1966).
- 198) K. Kuchitsu, Inorg.Chem. 10, 2584 (1971).
- 199) V.A. Naumov, L.L. Tuzova und N.M. Zaripov, Phosphorus 4, 179 (1974).
- 200) G.J. Bullen, J.Chem.Soc.(Dalton) 1973, 858.
- 201) K. Anzenhofer, Mol.Phys. 11, 493 (1966).
- 202) G.J. Bullen und K. Wade, Chem.Comm. 1971, 1122.
- 203) W. Beamer, J.Amer.Chem.Soc. 70, 2979 (1948).
- 204) Y. Okaya und R. Pepinsky, Acta Cryst. 11, 413 (1958).
- 205) A. Almenningsen, H.M. Seip und P. Vassbotn, Acta Chem.Scand. 27, 21 (1973).
- 206) H.M. Seip und R. Seip, Acta Chem.Scand. 27, 15 (1973).
- 207) H.D. Hausen, H. Hess und W. Schwarz, Z.Naturf. 29b, 596 (1974).
- 208) K. Brendhaugen, E.W. Nilsen, H.M. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. 27, 2965 (1973).
- 209) R. Johansen, E.W. Nilsen, H.M. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. 27, 3015 (1973).
- 210) R. Johansen, H.M. Seip und W. Siebert, unveröffentlicht.
- 211) W. Haase, T.Naturf. 23a, 56 (1968).
- 212) D.E. Sands und A. Zalkin, Acta Cryst. 15, 410 (1962).
- 213) H. Diercks und B. Krebs, unveröffentlicht
- 214) C.W. Lidy und W. Sundermeyer, Z.anorg.allg.Chem. 352, 67 (1967).
- 215) C.A. Brown und S. Hashman, Inorg.Synth. 5, 56 (1957).
- 216) D.Grant und E. Louis, Inorg.Chem. 7, 1253 (1968).
- 217) H. Hoffmann und H. Kriegsmann, Z.anorg.allg.Chem. 315, 283 (1962).
- 218) L.C.D. Groenweghe, L. Maier und H.E. Ulmer, J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 82 (1961).
- 219) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (1962).
- 220) H. Bock und G. Rudolph, Z.anorg.Chem. 311, 117 (1961).
- 221) L.S. Khaikin und L.V. Vilkov, Dokl.Akad.Nauk SSR 168, 810 (1966).

Lebenslauf

Ich wurde am 13.9.1946 als Sohn der Schreinerseheleute Franz Ullmann und Frau Therese, geb. Gruber, in München geboren. Dort wurde ich 1952 eingeschult. Nach dem Besuch der zweiten bis fünften Klasse der Volksschule in Gröbenzell trat ich 1957 in die Oberrealschule Pasing über. Im Juli 1966 bestand ich am Max-Planck-Gymnasium die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1966/67 begann ich das Chemiestudium an der Universität München. Die Diplomvorprüfung legte ich am 3.10.1968 ab, die Diplomhauptprüfung am 13.10.1970. Im November 1970 begann ich mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth. Seit April 1974 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

